Konfigurations- und konformationsisomere paratrope, rotationsdynamische Tetraepoxy[32]annulene(6.2.6.2) und diatrope Tetraoxa[30]porphyrin(6.2.6.2)-Dikationen[1]): Nachweis eines Tetraepoxy[31]annulen(6.2.6.2)-Radikalkations

von **Gottfried Märkl***, **Robert Ehrl**, **Heinrich Sauer**, **Peter Kreitmeier** und **Thomas Burgemeister**

Institut für Organische Chemie der Universität, D-93040 Regensburg

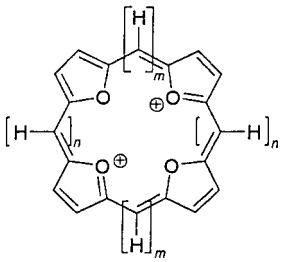
Configurational and Conformational Isomeric Paratropic, Rotational Dynamic Tetraepoxy[32]annulenes(6.2.6.2) and Diatropic Tetraoxa[30]porphyrin(6.2.6.2) Dications: Detection of a Tetraepoxy[31]annulene(6.2.6.2)Radical Cation

The synthesis of tetraepoxy[32]annulenes(6.2.6.2) (**4**) by a cyclizing twofold *Wittig* reaction of (*E*,*E*,*E*)-5,5′-(hexa-1,3,5-triene-1,6-diyl)bis[furan-2-carbaldehyde] (**6**) and the corresponding bis-phosphonium salt **7** is described (*Scheme 1*). Contrary to the configuration of the educts, the obtained annulenes **4a** and **4b** are (*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*)- and (*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*)-configurated, respectively. The ^{1}H-NMR spectra establish the paratropic, antiaromatic character of **4**. The annulenes **4** are highly dynamic systems, the (*E*)-ethenediyl bridges rotate around the adjacent σ-bonds, these rotations are frozen at $-80°$. The *McMurry* condensation of dialdehyde **6** yields the (*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*)-4,5-dihydrotetraepoxy[32]annulene(6.2.6.2) (**13a**), where the configuration of the dialdehyde **6** – beside the hydrogenated double bond – is retained. As result of an intramolecular *McMurry* reaction of **6**, (*Z*,*E*,*Z*,*Z*)-dioxa[16]annulene(6.2) **14** is formed. By oxidation of the [32]annulenes(6.2.6.2) **4a** and **4b**, a mixture of the four stereoisomeric tetraoxa[30]porphyrin(6.2.6.2) dications **5a**/**5a′**/**5b**/**5c** is obtained; the configuration of the isomers is determined by COSY, NOESY, and NOE experiments. The $\Delta\delta$ values (26.81, 25.83, and 21.11 ppm) underline the diatropic, aromatic character of the dications **5**, the *Soret* bands are shifted bathochromically to 550 nm, and the *Q*-bands are in the NIR region (896–1039 nm). The dihydroannulene **13a** is dehydrogenated by *p*-chloroanil (tetrachloro-1,4-benzoquinone) to give the annulenes **4a** and **4b**, its oxidation with DDQ (= 4,5-dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-diene-1,2-dicarbonitrile) results in the same mixture of dications **5**. Entirely different results are obtained by reaction of the dihydroannulene **13a** with DDQ. Here, the (*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*) tetraoxa[30]porphyrin(6.2.6.2) dication **5c** – formed only in traces from **4a**/**4b** – is the main product. Beside **5c**, a by-product (3%) can be isolated, which turns out (ESR, conductivity) to be the (*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*)-tetraoxa[31]porphyrin(6.2.6.2) radical cation **16**, obviously the intermediate in the oxidation sequence of the annulene to the dication. This result leads to the conclusion that the reaction of the dihydro compound **13a** with *p*-chloroanil and DDQ follows different reaction mechanisms. For all isolated stereoisomeric tetraepoxy annulenes and tetraoxaporphyrin dications, the ΔH_f values are calculated by the semiempiric AM1 method. The results are in agreement with the experimental observations. All data confirm the antiaromaticity of the tetraepoxy[32]annulenes(6.2.6.2) **4** and the aromaticity of the tetraoxa[30]porphyrin(6.2.6.2) dications.

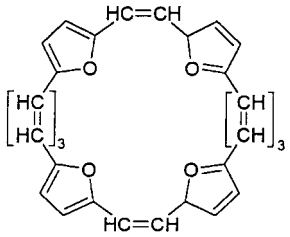
1. Einleitung. – Diatrope aromatische Eigenschaften wurden für aufgeweitete Porphyrine bis zum dikationischen *N*,*N′*,*N″*,*N‴*-Tetramethyl[34]porphyrin(5.5.5.5)[1][2] und für dikationische Tetraoxaporphyrine bis zu den Tetraoxa[26]porphyrinen(4.2.4.2) (**1**; $m = 4$, $n = 2$) [3], dem Tetraoxa[26]porphyrin(6.0.6.0) (**2**; $m = 6$, $n = 0$) [4] und dem Tetraoxa[26]porphyrin(3.3.3.3) Dikation (**3**; $m = n = 3$) [5] beschrieben[1]).

---

[1]) Ziffern in Klammern nach einem Namen geben die Zahl der Atome zwischen den Furan-Ringen an.



1 - 3, 5



4

Dass die positiven Ladungen in den Dikationen einen zusätzlichen Beitrag zur konformativen Stabilität liefern, zeigt das Beispiel des [26]Porphyrins(6.0.6.0) [6], wo erst die diprotonierte Spezies die stärkste Diatropie des aromatischen Systems aufweist ($\Delta\delta = 15{,}95$ *vs.* $\Delta\delta = 23{,}33$ ppm)[2]). Aus diesem Grund war es interessant zu untersuchen, inwieweit das noch stärker aufgeweitete Tetraepoxy[30]porphyrin(6.2.6.2)-dikation (**5**; $m = 6, n = 2$) noch diatrop aromatisch, das Tetraepoxy[32]annulen(6.2.6.2) (**4**) noch paratrop antiaromatisch ist. Bei π-Systemen dieser Grösse musste überdies mit dem Auftreten von Konfigurations- und Konformationsisomeren gerechnet werden.

2. Ergebnisse. – 2.1. *Synthese der (*Z,E,E,E,Z,E,E,E*)- und (*E,Z,E,E,E,Z,E,E*)-Tetraepoxy[32]annulene(6.2.6.2)* **4a** *bzw.* **4b** *durch cyclisierende zweifache* Wittig-*Reaktion des Dialdehyds* **6** *mit dem Bis-phosphonium-Salz* **7**. Eine Strategie zur Synthese von **4** ist die cyclisierende *Wittig*-Reaktion von (*E*,*E*,*E*)-5,5′-(Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl)bis[furan-2-carbaldehyd] (**6**) mit (*E*,*E*,*E*)-[(Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl)-bis(furan-5,2-diylmethylen)]bis[triphenylphosphonium]-dibromid (**7**) (*Schema 1*).

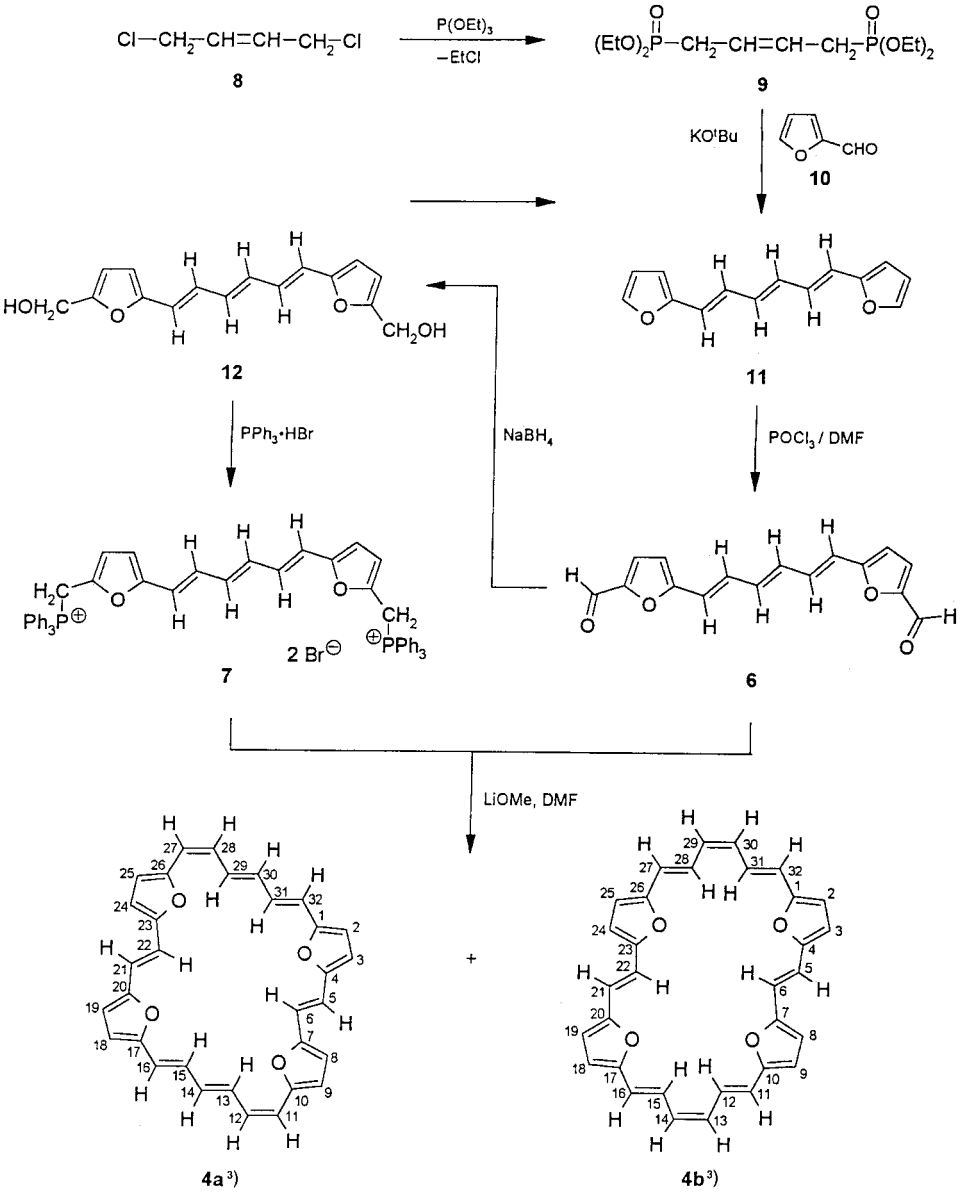
Die Synthese von **6** gelingt in drei Stufen, ausgehend vom (But-2-en-1,4-diyl)bis[phosphonsäure]-tetraethylester (**8**), der nach *Pudowik* [7] durch eine *Arbuzow*-Reaktion von 1,4-Dichlorobut-2-en (**9**) mit $P(OEt)_3$ als (*E*/*Z*)-Isomerengemisch in quantitativer Ausbeute zugänglich ist (*Schema 1*). Der Phosphonester **8** wird anschliessend – in Anlehnung an eine Vorschrift von *Horner et al.* [8] zur Herstellung von 1,10-Diphenyldeca-1,3,5,7,9-pentaen aus **8** und Zimtaldehyd – in einer *Wittig-Horner*-Reaktion mit Furan-2-carbaldehyd (**10**) und *t*-BuOK in 40% Ausbeute zum (*E*,*E*,*E*)-5,5′-(1,3,5-Hexatrien-1,6-diyl)bis[furan] (**11**) umgesetzt. Durch *Vilsmeier*-Formylierung von **11** wird schliesslich der Dialdehyd **6** in 87% Ausbeute erhalten, der nach den ^{1}H-NMR-Daten (400 MHz) – wie auch das Bis-furan **11** – isomerenrein in der (*E*,*E*,*E*)-Konfiguration vorliegt (s. *Exper. Teil*).

Zur Herstellung des Bis-phosphonium-Salzes **7** wird der Dialdehyd **6** zunächst mit $NaBH_4$ quantitativ zum Dialkohol **12** reduziert (*Schema 1*) der gemäss ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen (250 MHz) wiederum in der (*E*,*E*,*E*)-Konfiguration vorliegt. Die weitere Umsetzung von **12** mit $Ph_3P \cdot HBr$ [9] liefert das Bis-phosphonium-Salz **7** in 80% Ausbeute. Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum (162 MHz) von **7** (21,55 ppm (*s*)) bestätigt die Äquivalenz der Phosphonium-P-Atome, das $^1H\{^{31}P\}$-NMR-Spektrum (400 MHz) die (*E*,*E*,*E*)-Konfiguration (s. *Exper. Teil*).

---

[2]) Maximale Differenz der δ-Werte der inneren und äußeren Perimeterprotonen.

Schema 1



Zur Durchführung der *Wittig*-Olefinierung des Dialdehyds **6** mit dem aus **7** erhältlichen Ylid wird zur Lösung der Edukte in absolutem DMF, unter Beachtung des *Ruggli-Ziegler*'schen Verdünnungsprinzips [10], bei 65–70° innerhalb von 18 h eine

3) Die Gerüstnumerierung ist willkürlich; für systematische Namen, s. *Exper. Teil*.

Lösung von LiOMe in abs. MeOH getropft und noch 1 h bei 65° gerührt. Aus dem nach der hydrolysierenden Aufarbeitung erhältlichen dunkelroten bis schwarzen Feststoff wird zunächst durch Chromatographie (Kieselgel/CH_2Cl_2) das Triphenylphosphinoxid abgetrennt. Anschliessende mehrmalige Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid ($CHCl_3$/Petrolether (40/60) 1:1) liefert zwei dunkelrote bis braune mikrokristalline Produkte im Mengenverhältnis 1:0,6, bei denen es sich nach den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen (s. u.) um die antiaromatischen (*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*)- und (*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*)-Tetraepoxy[32]annulene(6.2.6.2) **4a** (Ausbeute 8%) bzw. **4b** (Ausbeute 5%) handelt (*Schema 1*) (daneben erkennt man im ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohproduktes noch Spuren von zwei weiteren Isomeren, die nicht identifiziert werden können). Die Strukturen von **4a** und **4b** zeigen, dass die beiden durch *Wittig*-Reaktion entstandenen Ethendiyl-Brücken in der (*E*)-Konfiguration vorliegen und unter den Reaktionsbedingungen (65–70°, basisch, 19 h) in den (*E*,*E*,*E*)-konfigurierten Hexatrien-1,6-diyl-Brücken (*E*/*Z*)-Isomerisierungen von je zwei (C=C)-Bindungen stattgefunden haben. Es kann somit angenommen werden, dass es sich bei **4a** und **4b** um die beiden thermodynamisch stabilsten Isomere von **4** handelt, was durch semiempirische Rechnungen bestätigt wird (s. *Kap. 2.8*). Die Massenspektren von **4a** und **4b** sind identisch und bestätigen die Summenformeln.

Die UV/VIS-Spektren (*Tab. 1*) von **4a** und **4b** sind ebenfalls (innerhalb der Fehlergrenzen) identisch. Die charakteristischen Banden bei 394 und 410 nm mit ihren hohen Extinktionswerten bestätigen das Vorliegen der Annulene, die Absorptionen geringerer molarer Extinktion bei *ca.* 500–600 nm erklären die tiefe Farbe von **4a** und **4b** sowohl im gelösten wie im festen Zustand. Ein Vergleich der λ_{max}-Werte mit denen der niederen Homologen bestätigt überdies die mit der Aufweitung des konjugierten Systems verbundenen bathochromen Verschiebungen (*Tab. 1*).

Tab. 1. *UV/VIS-Daten von* **4a**,**b** *und seinen niederen Homologen*

Tetraepoxyannulene (Solvents)	λ_{max} [nm]	ε [l mol^{-1} cm^{-1}]
[24]Annulen(2.2.2.2) [11] (CH_2Cl_2)	346, 358, 471	128000, 175000, 2300
[28]Annulen(4.2.4.2) [3] ($CHCl_3$)	370, 388, 500–700	108000, 155000, 300–2100 $\Delta\lambda = 24, 30$[a])
[32]Annulen(6.2.6.2) **4a**,**b** (CH_2Cl_2)	394, 410, 523, 617	181300, 212000, 20500, 5800 $\Delta\lambda = 24, 22$[a])

[a]) $\Delta\lambda$: bathochrome Verschiebung der Maxima gegenüber dem nächstniederen Homologen.

2.2. *^{1}H-NMR-Untersuchungen zur Struktur, Antiaromatizität und Moleküldynamik der Tetraepoxy[32]annulene(6.2.6.2)* **4a** *und* **4b**. 2.2.1. *(*Z,E,E,E,Z,E,E,E*)-Tetraepoxy[32]annulen(6.2.6.2)* **4a**. Die Zahl der Signale (12 Signalgruppen) im ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz, $CDCl_3$) von **4a** bei Raumtemperatur spricht für eine C_2-Symmetrie (*Fig. 1*). Die Zuordnung der Signale durch ^{1}H,^{1}H-COSY- sowie ^{1}H{^{1}H}-Spinentkopplungsexperimente ergibt für **4a** die C_{2h}-symmetrische (*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*)-Konfiguration.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **4a** weist der $\Delta\delta$-Wert[2]) von 4,12 ppm auf das Vorliegen eines paratropen Systems. Die beiden breiten Signale bei 7,22 und 7,53 ppm für je 2 Protonen deuten auf eine Rotation der zwei (*E*)-Ethendiyl-Brücken [3][11] um ihre benachbarten σ-Bindungen, die zu einer schnellen Äquilibrierung der

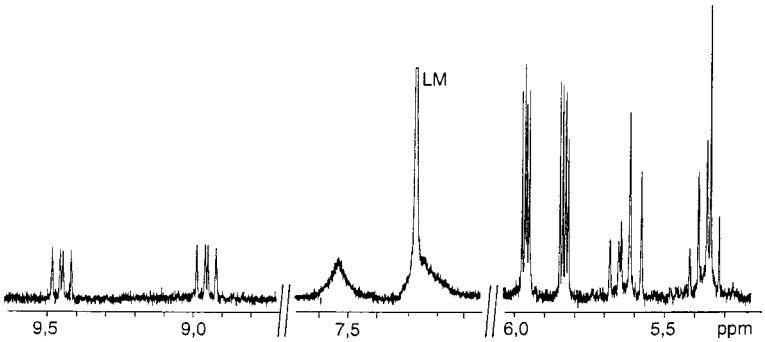


Fig. 1. *^{1}H-NMR-Spektrum* (400 MHz, $CDCl_3$, 21°) *von* **4a**. LM = Lösungsmittel.

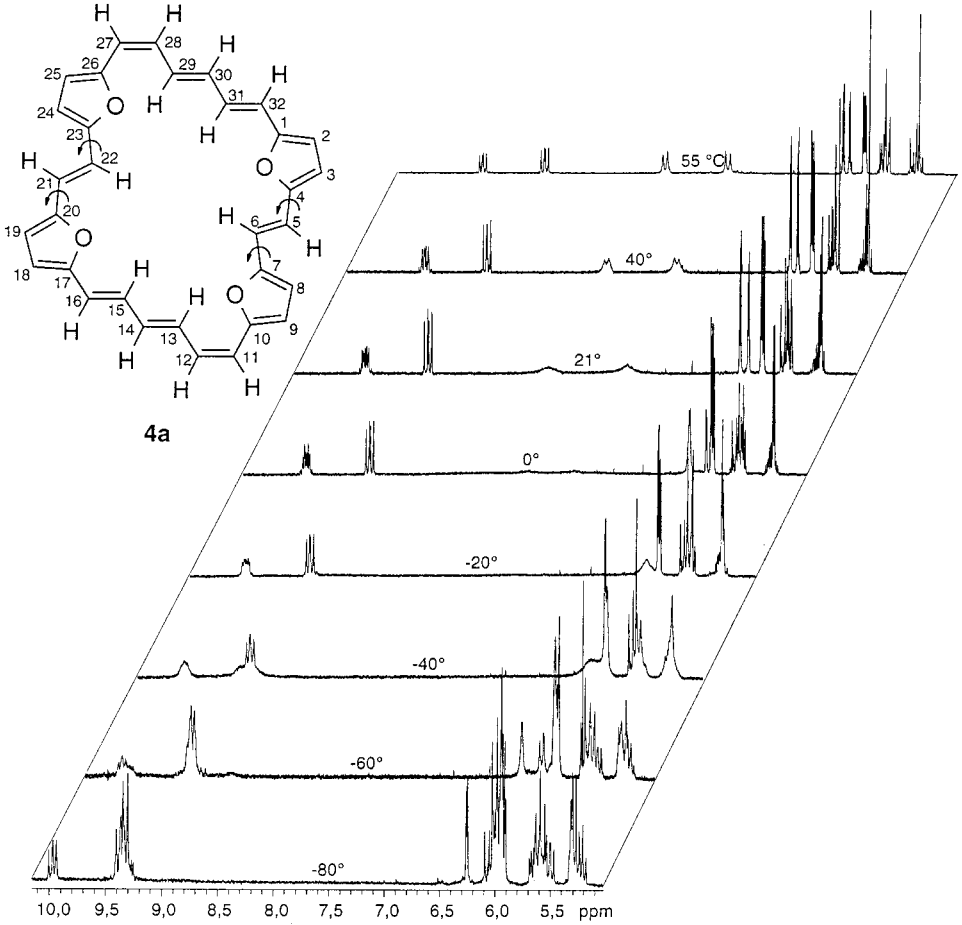


Fig. 2. *^{1}H-NMR-Spektrum* (400 MHz, (D_8)THF) *von* **4a**[3]) *bei −80, −60, −40, −20, 0, +21, +40 und + 55°*

Protonen und zeitlich gemittelten Signalen führt. Den Beweis, dass es sich bei **4a** um ein hochdynamisches Ringsystem mit temperaturabhängigen Rotationen der (*E*)-Ethendiyl-Brücken handelt, liefern die ^{1}H-NMR-Spektren von **4a** im Bereich von 55 bis $-80°$ (*Fig. 2*)[4]).

Bei einer Erhöhung der Temperatur werden aus den zwei breiten Signalen von **4a** bei 7,22 und 7,53 ppm für H–C(12), H–C(13), H–C(28) und H–C(29) bereits bei $+40°$ zwei breite *d*. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf $+55°$ entstehen durch die zunehmende Rotationsfrequenz zwei *d* bei 7,12 und 7,69 ppm mit *trans*-Kopplungskonstanten von 16,7 Hz. Bei einer Erniedrigung der Temperatur werden die Signale bei 7,22 und 7,53 ppm wegen der Verringerung der Rotationsfrequenz immer breiter und verschwinden schliesslich bei $-20°$ im Grundrauschen. Bei dieser Temperatur beginnen die beiden Furan-Signale bei 5,95 und 5,96 ppm Koaleszenz zu zeigen (diese Signale können somit den räumlich benachbarten Furan-Protonen zugeordnet werden). Bei $-30°$ koaleszieren die Signale der (*E*)-Ethendiyl-Brücken, bei $-80°$ ist die Rotation schliesslich eingefroren. Das Spektrum von **4a** zeigt nun überraschenderweise jeweils zwei neue *d* bei 9,95 ($^3J = 16{,}4$ Hz), 9,34 ($^3J = 16{,}3$ Hz) und bei 6,07 ($^3J = 16{,}4$ Hz) und 6,01 ($^3J = 16{,}3$ Hz) ppm. Die übrigen Signale des Spektrums bei $-80°$ sind nicht mehr exakt auszuwerten, da sie zu sehr überlagert sind. Der $\Delta\delta$-Wert von *ca.* 4,62 ppm (gegenüber 4,12 ppm bei 21°) belegt die mit dem Einfrieren der Rotation erwartete Zunahme der Paratropie.

Wie ist die Aufspaltung der Signale bei 7,22 und 7,53 in jeweils zwei *d* zu deuten? Mit der beim Einfrieren der Rotation erzwungenen Fixierung des Annulen-Gerüstes werden zwei unterschiedliche, C_{2h}-symmetrische Rotationskonformere **4a** und **4a**′ erkennbar (das bei Raumtemperatur allein vorliegende Konformer wird weiterhin als **4a** bezeichnet). Die Änderung des $\Delta\delta$-Wertes ist wahrscheinlich ein inhärenter Temperatureffekt. Die Rotation der (*E*)-Ethendiyl-Brücken kann den Ringstromeffekt nicht beeinflussen, da der Übergangszustand nicht populiert ist. Es könnten allerdings andere, nicht planare Konformationen im Gleichgewicht vorhanden sein, die bei tieferer Temperatur an Gewicht verlieren.

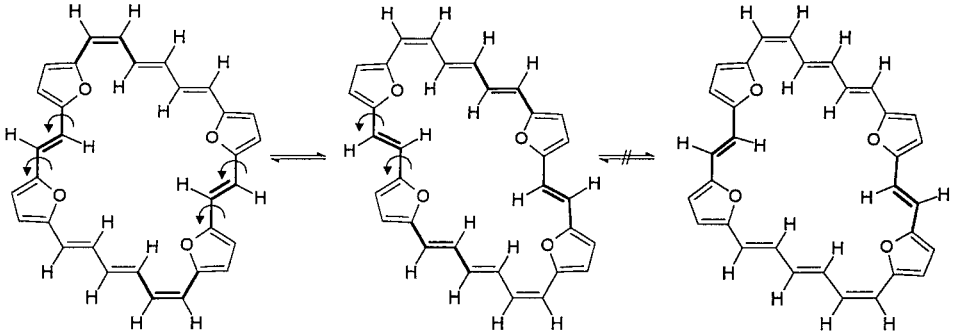
Das Vorliegen von **4a** und **4a**′ spricht für eine synchrone konrotatorische Rotation der (*E*)-Ethendiyl-Brücken, andernfalls sollte noch ein drittes Konformer mit niedrigerer Symmetrie **4a**″, mit antiparallel angeordneten (*E*)-Ethendiyl-Brücken auftreten. Aus dem Spektrum bei $-80°$ (*Fig. 2*) kann man anhand der relativen Intensitäten der beiden *d* bei hohem Feld ein Verhältnis der beiden Konformere **4a** und **4a**′ von 1 : 0,8 bestimmen. Die *d* bei 6,01 und 9,34 ppm können einem Konformer, die *d* bei 6,07 und 9,95 ppm dem anderen Konformer zugeordnet werden. Eine Zuordnung zu einem bestimmten Konformer ist nicht möglich, zumal auch die semiempirischen Rechnungen keine nennenswerten energetischen Unterschiede zwischen **4a** und **4a**′ zeigen (s. *Kap. 2.8* und [3]).

Aus der Koaleszenztemperatur von 243 K lässt sich mit Hilfe der *Eyring*-Gleichung [12] ein Wert für $\Delta G^{\neq}$ von 21 kJ mol^{-1} abschätzen.

2.2.2. *(*E,Z,E,E,E,Z,E,E*)-Tetraepoxy[32]annulen(6.2.6.2)* **4b**. Das ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz, $CDCl_3$) von **4b** (*Schema 1*) bei Raumtemperatur mit einem $\Delta\delta$-Wert von 3,54 ppm spricht für ein schwach paratropes System. Das stark verbreiterte *s* bei 7,34 ppm (4 H) weist auch hier auf eine Rotation der (*E*)-Ethendiyl-Brücken hin. Die Zuordnung der Signale gelingt mit Hilfe von ^{1}H,^{1}H-COSY-Spektren. Die C_{2h}-symmetrische (*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*)-Konfiguration verlangt 12 Signale mit jeweils 2 Protonen/Signal. Durch die Rotation der (*E*)-Ethendiyl-Brücken erhöht sich jedoch

---

[4]) Die Messungen wurden in (D_8)THF durchgeführt, wodurch aufgrund des Lösungsmitteleffektes aus dem *dd* bei 9,45 ppm für H–C(4) und H–C(20) bei Raumtemperatur ein achtliniges *m* wird. Bei $+55$ und $-80°$ erscheint das Signal wieder als *dd*.



die Symmetrie des Ringgerüstes von C_{2h} nach D_{2h}, weshalb im Spektrum nur sechs Signale für jeweils vier Protonen auftreten (s. *Fig. 3* und *Exper. Teil*).

Hoch- und Tieftemperatur ^{1}H-NMR-Messungen (400 MHz, (D_8)THF) bestätigen auch für **4b** die Temperaturabhängigkeit der Moleküldynamik. Bei Erhöhung der Temperatur gewinnt das breite *s* von **4b** bei 7,34 ppm für H–C(12), H–C(13), H–C(28) und H–C(29) zunehmend an Schärfe, bis bei $+55°$ schliesslich ein scharfes *s* auftritt. Erniedrigt man die Temperatur, wird das Signal immer breiter, bis es bei $-20°$ im Grundrauschen verschwindet. Bei $-30°$ koaleszieren die Signale der (*E*)-Ethendiyl-Brücken, bei $-40°$ beginnt das Furan-Signal bei 6,01 ppm ebenfalls Koaleszenz zu zeigen (das Signal kann somit den räumlich benachbarten Furan-Protonen zugeordnet werden). Bei $-80°$ ist die Rotation eingefroren, im Spektrum erscheinen zwei scharfe *d* bei 6,07 und 8,94 ppm mit *trans*-Kopplungskonstanten von 16,3 Hz. Da das Einfrieren der Moleküldynamik, wie oben bereits erwähnt, mit einer Symmetrieerniedrigung von D_{2h} nach C_{2h} verbunden ist, erscheint im Spektrum die doppelte Anzahl an Signalen. Da diese z.T. verbreitert und überlagert sind, ist eine exakte Auswertung nicht mehr möglich.

Die Abschätzung von $\Delta G^{\neq}$ nach der *Eyring*-Gleichung [12] mit der Koaleszenztemperatur von 243 K ergibt für **4b** einen Wert von 43 kJ mol^{-1} gegenüber 21 kJ mol^{-1} für **4a**. Dass trotz der Rotation der Ethendiyl-Brücken die Tetraepoxy-annulene **4a** und **4b** auch bei Raumtemperatur paratrop sind, beweist, dass **4a** wie **4b** im Mittel eine planare Struktur besitzen müssen.

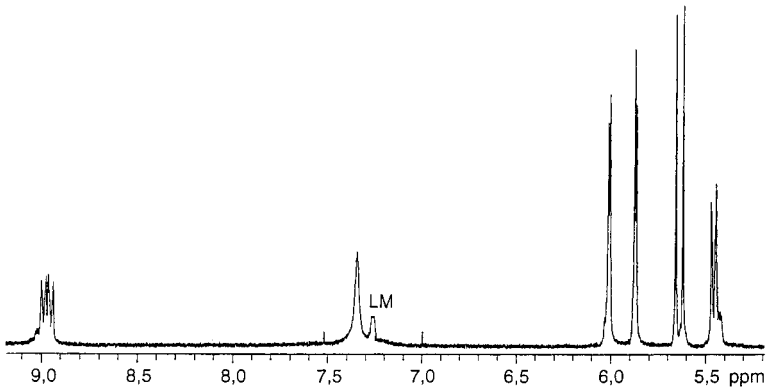
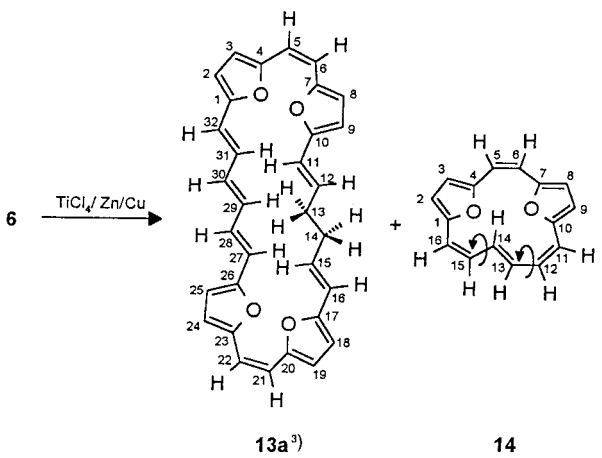


Fig. 3. *^{1}H-NMR-Spektrum* (400 MHz, $CDCl_3$, 21°) *von* **4b**. LM = Lösungsmittel.

2.3. McMurry-*Kondensation des Dialdehyds* **6** *zum (*E,E,Z,E,E,E,Z*)-4,5-Dihydro-tetraepoxy[32]annulen(6.2.6.2)* **13a**. Als Alternative zur Herstellung von Tetraepoxy[32]annulenen(6.2.6.2) **4** bot sich die dimerisierende Cyclisierung des Dialdehyds **6** durch *McMurry*-Reaktion mit niedervalentem Titan an. Die Cyclokondensation von **6** gelingt nach [13] mit $TiCl_4$/Zn/Cu in siedendem abs. THF unter Beachtung des Verdünnungsprinzips (Zutropfen der Lösung von **6** in THF zum Ti-Reagens in siedendem THF mit Hilfe eines *Mariott*'schen Rohrs innerhalb 156 h). Das nach der hydrolysierenden Aufarbeitung erhaltene dunkelrote Rohprodukt wird zur Abtrennung von polymeren Produkten mehrmals chromatographiert (Kieselgel). Man erhält schliesslich drei Produkte, von denen es sich bei der unpolarsten Substanz nach den analytischen und spektroskopischen Daten um das bereits von *Sauer* [14] (s. a. [15]) isolierte (*Z*,*E*,*Z*,*Z*)-Diepoxy[16]annulen(6.2) **14** handelt (Ausbeute 7%) (*Schema 2*). Die polarere Verbindung (dunkelrote Nadeln aus AcOEt/Hexan) erweist sich nach dem MS (FD,CH_2Cl_2) nicht als das erwartete Tetraepoxy[32]annulen(6.2.6.2) **4** (M^+ 472), sondern um das Dihydro-tetraepoxy-annulen **13a** (M^+ 474; Ausbeute 8%). Das UV/VIS-Spektrum zeigt typische Absorptionsbanden konjugierter Polyene (s. *Exper. Teil*). Es ist anzunehmen, dass durch die reduktiven Eigenschaften des Ti-Reagens eine Doppelbindung des primär entstandenen Annulens **4** hydriert wird. In der Literatur werden Hydrierungen von Olefinen unter den Reaktionsbedingungen der *McMurry*-Kupplung, durch H-Übertragung aus dem Solvens beschrieben [13][16] (in THF kann hierbei die Bildung von Furan nachgewiesen werden). Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz, (D_6)Aceton; *Fig. 4*) von **13a** lässt sich unter Zuhilfenahme von acht ^{1}H-NMR-NOE-Experimenten die (*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*)-Konfiguration mit je 2 aliphatischen Protonen an den sp^3-C-Atomen C(13) und C(14) ermitteln.

Die Anzahl der ^{1}H-NMR-Signale von **13a** spricht für ein C_2-symmetrisches System, das *d* bei 3,62 ppm mit einer relativen Intensität von vier H-Atomen ist den aliphatischen Protonen H–C(13), H–C(13′) und H–C(14), H–C(14′) zuzuordnen. Formal sind für **13a** zwei Konformationsisomere mit helikal-chiraler enantiomerer Struktur zu erwarten (*Fig. 5*), die für die Protonen an C(13) und C(14) ein *AA′BB′*-System erwarten liessen. Die Verhältnisse sind prinzipiell vergleichbar dem 3,4,7,8-Dibenzocyclooctin (**15**) [17]

Schema 2



13a[3)] **14**

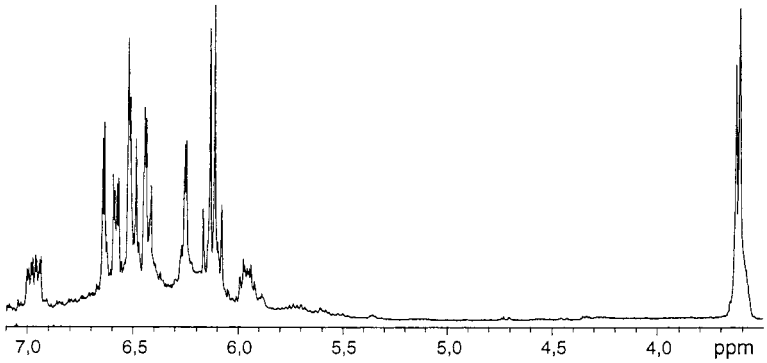


Fig. 4. *^{1}H-NMR-Spektrum* (400 MHz, (D_6)Aceton) *von* **13a**

(*Fig. 5*)[5]). Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **13a** wird das für die abgebildeten Konformations-Enantiomeren zu erwartende *AA′BB′*-System weder bei Raumtemperatur noch bei $-90°$ beobachtet. Als Ergebnis der schnellen Ringinversion tritt ein *s* als gemitteltes Signal auf, das durch die Kopplungen zu H–C(12) und H–C(15) zum *d* aufgespalten wird ($J = 6{,}6$ Hz).

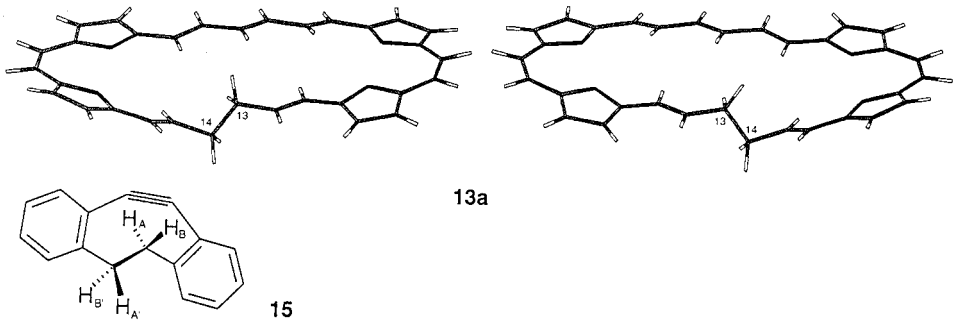


Fig. 5. *Semiempirisch berechnete enantiomere Strukturen von* **13a** *bei fixiertem Ringgerüst*

Bei der dritten, am stärksten polaren Fraktion der Chromatographie (s. o.), einem dunkelroten Feststoff, liegt nach den spektroskopischen Daten ein Gemisch aus drei weiteren isomeren Dihydrotetraepoxy[32]annulen(6.2.6.2) **13b**,**c**,**d** (M^+ 474) im Verhältnis 1 : 0,9 : 0,7 mit einer Gesamtausbeute von 2% vor. Das UV/VIS-Spektrum von **13b**,**c**,**d** zeigt im Vergleich zu dem von **13a** nur unterschiedliche Extinktionswerte, die Lage der Absorptionsmaxima ist unverändert (s. *Exper. Teil*). Das ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6) des Gemisches von **13b**,**c**,**d** ist komplex und nicht auswertbar. Drei *d* im Bereich von 3,2–3,5 ppm ($J \approx 7$ Hz) im Integrationsverhältnis von 0,9 : 1, 0 : 0,7 sprechen für das Vorliegen von drei weiteren Dihydrotetraepoxy[32]annulenen(6.2.6.2).

Im Rohprodukt der *McMurry*-Reaktion werden massenspektroskopisch (FD, CH_2Cl_2) noch Spuren eines Trimeren (M^+ 708), eines Tetrameren (M^+ 944) und eines cyclischen Pentameren (M^+ 1180), sowie die jeweiligen mono- bis trishydrierten Macrocyclen nachgewiesen.

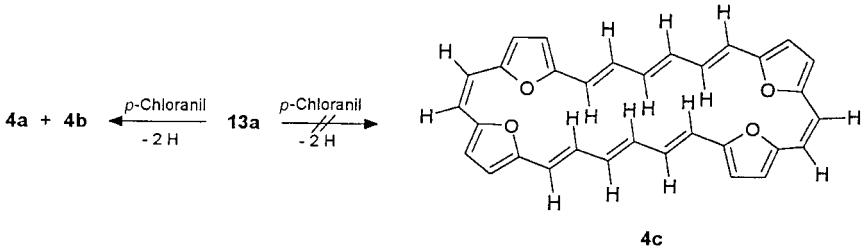
---

[5]) Durch temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Untersuchungen [17] konnte gezeigt werden, dass **15** bei Raumtemperatur in einer chiralen C_2-Konformation vorliegt. Die aliphatischen Protonen bilden ein *AA′BB′*-System. Durch Erwärmen kommt eine Ringinversion in Gang, die Signale verbreitern sich zunächst, bei der Koaleszenztemperatur (112°) verschmelzen sie, und bei 145° tritt schliesslich ein *s* auf. H_A und H_B äquilibrieren jetzt so schnell, dass im ^{1}H-NMR-Spektrum ein einziges, gemitteltes Signal auftritt.

2.4. *Bildung der (*Z,E,E,E,Z,E,E,E*)- und (*E,Z,E,E,E,Z,E,E*)-Tetraepoxy[32]annulene(6.2.6.2)* **4a** *bzw.* **4b** *durch Dehydrierung von* **13a** *mit* p-*Chloranil*. Für die Dehydrierung und Aromatisierung einer Vielzahl polycyclischer, hydrierter Aromaten wurden Chinone hoher Redoxpotentiale, vor allem DDQ sowie *o*- und *p*-Chloranil, mit Erfolg eingesetzt [18]. Wir konnten zeigen, dass die Dehydrierung von **13a** mit *p*-Chloranil in Benzol (1 h, Raumtemperatur; 5 h 80°) auf der Stufe des Tetraepoxy[32]annulens **4** stehen bleibt.

Die Dehydrierung erfolgt durch Umsetzung von **13a** mit einem geringen Überschuss an *p*-Chloranil in Benzol (1 h bei Raumtemperatur, dann 5 h unter Rückfluss). Die Chromatographie des dunkelbraunen Rückstands an neutralem Aluminium-oxid liefert einen dunkelroten bis braunen mikrokristallinen Feststoff, bei dem es sich nach den spektroskopischen Daten aber nicht um **4c**, sondern um **4a** (Ausbeute 48%) und **4b** (Ausbeute 27%) im Verhältnis 1:0,6 handelt (*Schema 3*). Hiernach werden bei der Dehydrierung (wahrscheinlich auf der Stufe der nach Abstraktion eines Hydrid-Ions gebildeten kationischen Zwischenstufe) sowohl bei **4a** wie **4b** vier Doppelbindungen isomerisiert. Nach semiempirischen Rechnungen (*Kap. 2.8*) wird **4c** wohl aus energetischen Gründen nicht gebildet.

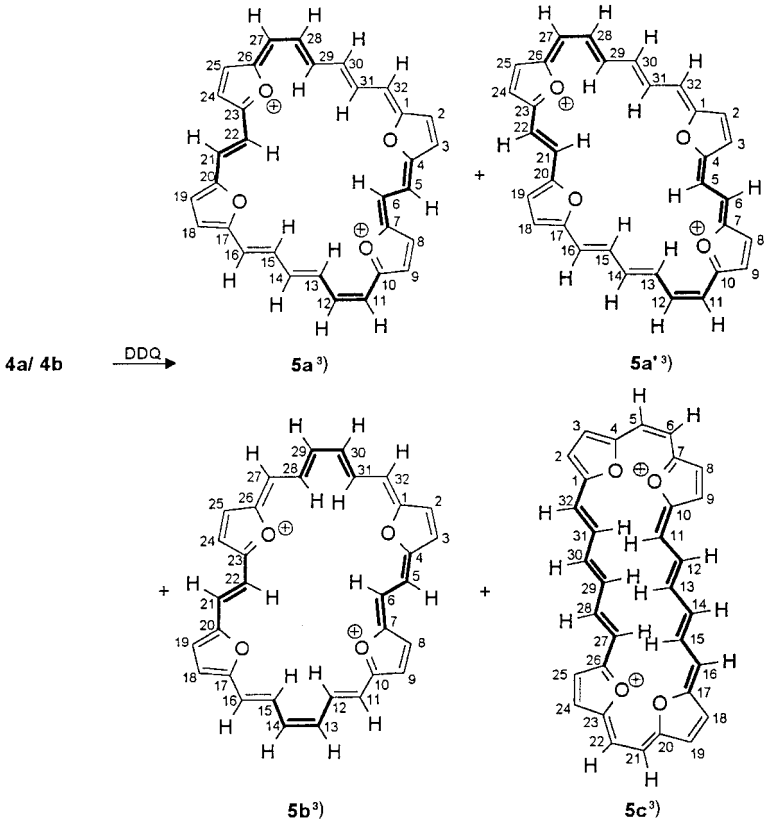
Schema 3



2.5. *Oxidation der Tetraepoxy[32]annulene(6.2.6.2)* **4a** *und* **4b** *zu den Tetraoxa[30]porphyrin(6.2.6.2)-Dikationen* **5**. Die Oxidation von **4a** bzw. **4b** gelingt mit DDQ in CH_2Cl_2 bei 0°. Die in beiden Fällen erhaltenen schwarzen Pulver werden durch Umfällen aus konz. CF_3COOH-Lösung mit wenig H_2O in die Bis-trifluoracetate überführt, schwerlösliche, schwarzviolette bis metallisch grün glänzende, mikrokristalline Feststoffe. Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen überraschend, dass es sich in beiden Fällen um identische Gemische aus vier isomeren Tetraoxa[30]-porphyrin(6.2.6.2)-Dikationen **5a**,**a**′,**b**,**c** (*Schema 4*) im Verhältnis 2:1:0,6:0,1 und Spuren eines weiteren, nicht identifizierbaren Isomers handelt (Gesamtausbeute 73%).

Die Massenspektren belegen die Bildung von **5** sowohl aus **4a** wie aus **4b**. In den UV/VIS/NIR-Spektren (s. *Exper. Teil*) sind mit der intensiven *Soret*-Doppelbande bei 538 und 563 nm sowie den langwelligen *Q*-Banden bis zu 1038 nm für die Porphyrine charakteristischen Absorptionsmaxima vorhanden. Ein Vergleich der Lage der *Soret*-Banden von **5** mit denen der niederen Homologen (*Tab. 2*) zeigt, dass die absoluten Beträge der bathochromen Verschiebung bei einer Erweiterung des Konjugationssystems im Mittel um je zwei (C=C)-Bindungen kleiner werden. Die *Q*-Banden hingegen werden jeweils um die gleichen Beträge bathochrom verschoben.

Schema 4



Tab. 2. *UV/VIS/NIR-Daten von* **5a**,**a**′,**b**,**c** · *2CF*$_3$*COO*$^{\ominus}$ *und seinen niederen Homologen*

Porphyrin-dikation (Solvens)	*Soret*-Bande λ_{max} [nm] (ε)	Intensivste langwellige *Q*-Bande λ_{max} [nm] (ε)
[22]TOP(2.2.2.2)$^{2\oplus}$ [11]($HClO_4$, 70%)	438 (295600), 460 (229000); $\Delta\lambda = 45$, 73	723 (30000)
[26]TOP(4.2.4.2)$^{2\oplus}$ **1** [3](CF_3COOH)	483 (272400), 533 (147500); $\Delta\lambda = 45$, 73	882 (26800); $\Delta\lambda = 159$[a])
[30]TOP(6.2.6.2)$^{2\oplus}$ **5a**,**b**,**b**′,**c** (CF_3COOH)	538 (228400), 563 (251000); $\Delta\lambda = 55{,}30$[a])	1038 (51000); $\Delta\lambda = 156$[a])

[a]) Bathochrome Verschiebung der Maxima gegenüber dem niederen Homologen.

Die Strukturen von **5a**,**a**′,**b**,**c** wurden ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt (*Fig. 6* und *Exper. Teil*), die Ergebnisse sind z.T. überraschend. Aus **4a** entstehen bei der Oxidation als Hauptprodukte die konfigurativ **4a** entsprechenden, C_{2h}-symmetrischen (*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*)-Tetraoxaporphyrin-Dikationen **5a** (39%) und **5a**′ (20%) (*Schema 4*). Dieser Befund ist so zu erklären, dass die durch die Rotation der (*E*)-Ethendiyl-brücken vorliegenden Konformere **4a** und **4a**′ bei der Aromatisierung zu **5a** und **5a**′ 'eingefroren' werden. Die Struktur von **5b** (12%) ist nicht mit absoluter Sicherheit bestimmbar; die ^{1}H-NMR-Daten deuten jedoch auf die C_{2h}-symmetrische (*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,-

Z,*E*,*E*)-Konfiguration, zu deren Bildung (*E*/*Z*)-Isomerisierungen von 2 (C=C)-Bindungen der Hexatriendiyl-Brücken stattgefunden haben müssen. Daneben wird ebenfalls unter (*E*/*Z*)-Isomerisierung von insgesamt 4 (C=C)-Bindungen in 2% Ausbeute das (*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*)-konfigurierte **5c** gebildet. Da die Oxidation von (*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*)-**4b** überraschenderweise auch zu **5a** und **5a**′ in gleichen Ausbeuten wie bei der Oxidation von **4a** führt (*Schema 4*), müssen hier neben der Fixierung der rotierenden (*E*)-Ethendiyl-Brücke (*E*/*Z*)-Isomerisierungen von je 4 π-Bindungen der Hexatriendiyl-Brücken stattgefunden haben, um von der (*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*)-Konfiguration des Tetraepoxy-annulens **4b** zu den beiden konformeren (*Z*,*E*,*E*,*E*,-*Z*,*E*,*E*,*E*)-Konfigurationen von **5a** und **5a**′ zu gelangen. Daneben wird wieder **5b** (12%), vermutlich unter Erhalt der Konfiguration, sowie das (*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*)-konfigurierte **5c** (2%) unter (*E*/*Z*)-Isomerisierung von insgesamt 4 π-Bindungen, gebildet (*Schema 4*). Die bei den Oxidationsreaktionen ablaufenden, z.T. umfangreichen (*E*/*Z*)-Isomerisierungen finden wahrscheinlich auf der Stufe eines intermediär durchlaufenen Radikal-Kations statt, wobei energetisch ungünstigere Strukturen von **5** in die thermodynamisch stabileren übergehen (s. hierzu auch die semiempirischen Rechnungen in *Kap. 2.8*).

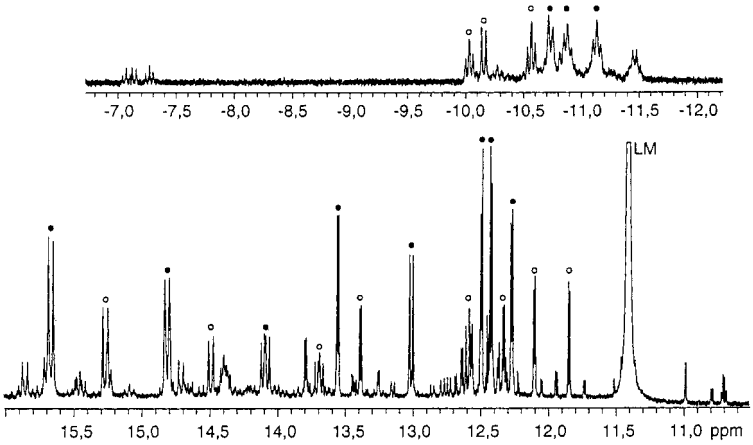


Fig. 6. *^{1}H-NMR-Spektrum* (400 MHz, CF_3COOD) *von* **5a**,**a**′,**b**,**c**. Die Signale von **5a** sind mit ○, die Signale von **5a**′ mit ● gekennzeichnet; LM = Lösungsmittel.

Die Zuordnung der ^{1}H-NMR-Signale zu den isomeren Porphyrin-Dikationen **5** gelingt mit einem ^{1}H,^{1}H-COSY-45-Spektrum (s. *Exper. Teil*). Im Spektrum erscheinen entsprechend ihren C_{2h}-Strukturen erwartungsgemäss für jedes Isomer 12 Signale. Die Zuordnung der beiden kompletten Signalsätze von **5a** und **5a**′ zu einem bestimmten Konformer ist indes nicht möglich und erfolgt willkürlich. Die Zuordnung der Signale und Bestimmung der Konfiguration von **5c** wird in *Kap. 2.6* behandelt.

Wie für diatrope, aromatische Systeme erwartet, erscheinen die Signale der inneren Perimeterprotonen Hochfeld-verschoben bis zu *ca.* −11 ppm, die der äusseren Perimeterprotonen Tieffeld-verschoben bis zu *ca.* 16 ppm mit $\Delta\lambda$-Werten von 26,81 für **5a**, 25,83 für **5a**′, 27,25 für **5b** und 21,11 ppm für **5c** (s. *Kap. 2.6*). Der geringere $\Delta\delta$-Wert für **5c** deutet auf ein stärkeres Abweichen des Ringgerüstes von der Planarität.

Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der semiempirischen Rechnungen bestätigt (s. *Kap. 2.8*).

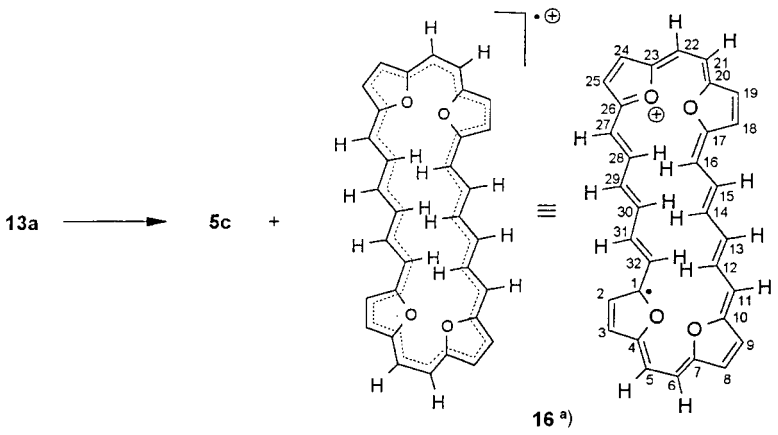
2.6. *Oxidation von* **13a** *zu* **5c** *und (*E,E,E,Z,E,E,E,Z*)-Tetraepoxy[31]annulen(6.2.6.2)-Radikalkation* **16**. 2.6.1. *Nachweis von* **5c** *und* **16**. Die Dihydroverbindung **13a** wird durch *p*-Chloranil zu den isomeren Tetraepoxy[32]annulenen(6.2.6.2) **4a**,**b** dehydriert, diese können hierauf mit DDQ zu den isomeren Tetraoxa[30]porphyrin(6.2.6.2)-Dikationen **5a**,**a′**,**b**,**c** oxidiert werden (s. o.). Hiernach ist zu erwarten, dass die Umsetzung von **13a** mit dem stärkeren Oxidans DDQ direkt zu **5** führt. Die Oxidation von **13a** mit 2,3 mol-equiv. DDQ in abs. CH_2Cl_2 bei 0° ergibt nach Abziehen des Lösungsmittels ein schwarzes Pulver, das durch Umfällen aus heisser 70% $HClO_4$ mit wenig H_2O in das Perchlorat, ein schwarz-violetter, mikrokristalliner Feststoff, übergeführt wird. Das MS spricht für die Bildung von **5** (*m*/*z* 472 ($[M-2ClO_4]^+$)).

Das UV/VIS/NIR-Spektrum (s. *Exper. Teil*) ist ähnlich dem Spektrum von **5a**,**a′**,**b**,**c** und spricht mit der intensiven *Soret*-Bande bei 549 nm und *Q*-Banden bis zu 1039 nm ebenfalls für ein Vorliegen von **5**. Allerdings sind die Intensitäten der Absorptionsbanden deutlich niedriger und daneben erscheinen noch 6 weitere Banden bzw. Schultern geringer molarer Absorption bei 324, 346, 609, 643 und 908 nm, die nicht zu **5a**,**a′**,**b**,**c** gehören.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt schliesslich, dass als Hauptprodukt nur das (*E*,*E*,*E*,-*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*)-konfigurierte **5c**, neben Spuren eines weiteren, nicht identifizierbaren Isomers gebildet wurde (*Schema 5*). *Fig. 7* zeigt die Ausschnitte aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum des erhaltenen Produktes bei hohem und tiefem Feld mit den Signalen von **5c** (s. auch *Exper. Teil*).

Die Zuordnung der Signale der Methin-Protonen H–C(3), H–C(6), H–C(19), H–C(22) und H–C(4), H–C(5), H–C(20), H–C(21) wurde durch zwei selektive ^{1}H{^{1}H}-Spin-entkopplungsexperimente ermöglicht und ergibt zusammen mit den Kopplungskonstanten die angegebene Konfiguration. Neben den Signalen von **5c** erscheint im ^{1}H-NMR Spektrum des schwarz-violetten Feststoffs im Bereich von 4–9 ppm noch ein weiterer Signalsatz (*Fig. 8*) einer unbekannten Verbindung **16**, der

Schema 5



[a]) Die Numerierung in 16 erfolgt so, dass das fixierte Radikal den tiefsten Lokanten erhält.

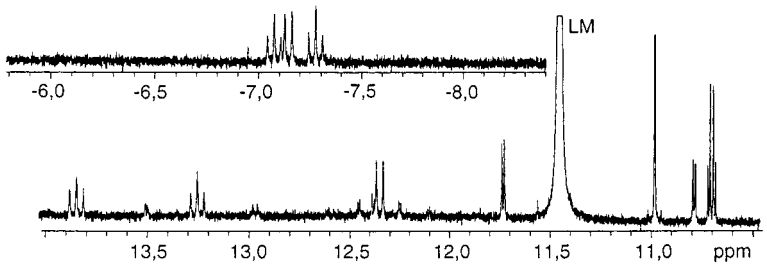


Fig. 7. *Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum* (400 MHz, CF_3COOD) *von* **5c**/**16** *mit den Signalen von* **5c**

weder einem Isomer von **5** noch einem Isomer von **4** zugeordnet werden kann. Da das MS (s. o.) nur einen Peak mit der Masse von **5** (*m*/*z* 472) aufweist, muss angenommen werden, dass **16** ebenfalls ein tetraepoxy-annulenoides(6.2.6.2)-System mit gleicher Molmasse ist.

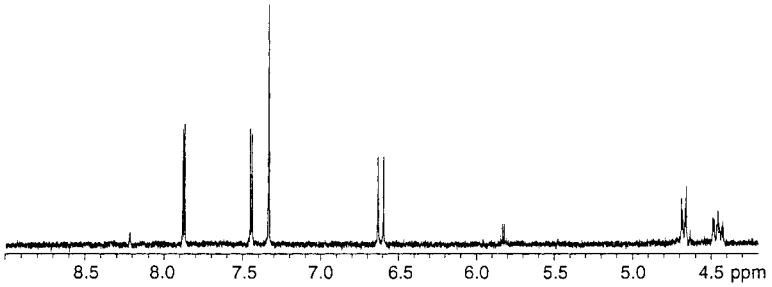


Fig. 8. *Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum* (400 MHz, CF_3COOD) *von* **5c**/**16** *mit den Signalen von* **16**

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **16** zeigt keinen Hinweis auf ein paratropes oder diatropes System, die geringe Anzahl an Signalen und deren Aufspaltungsmuster sprechen jedoch für ein hochsymmetrisches Molekül. Durch ein ^{1}H-NMR-NOE-Experiment in Verbindung mit den Kopplungskonstanten und Aufspaltungsmustern der Signale (s. *Fig. 8* und *Exper. Teil*) lässt sich für **16** ebenfalls die (*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*)-Konfiguration (s. *Schema 5*) bestätigen. In dieser Konfiguration sollte im Spektrum aber aufgrund der C_{2h}-Symmetrie die doppelte Anzahl an Signalen auftreten. Vermutlich durch das Fehlen eines Ringstromes werden die jeweiligen Brücken- und Furan-Protonen äquivalent und erscheinen nur als ein Signal. Eine Moleküldynamik (und eine daraus resultierende Symmetrie-Erhöhung), die das Fehlen eines Ringstromes und die geringe Zahl von Signalen begründen könnte, lässt sich mittels einer ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchung (400 MHz, CF_3COOD/(D_6)Aceton 2:1) bei verschiedenen Temperaturen (bis $-80°$) ausschliessen. Anhand der relativen Intensitäten der Signale von **5c** und **16** kann das Verhältnis der beiden Verbindungen in Lösung (CF_3COOD) zu 1:2,6 bestimmt werden (für die NMR-Messungen wurden gesättigte Lösungen verwendet, wobei von nicht gelösten Bestandteilen abfiltriert wurde). Wie unten gezeigt wird, ist **16** in CF_3COOD sehr viel besser löslich als **5c**, so dass in Lösung andere Mengenverhältnisse vorliegen als im Feststoff.

Da **16** weder paratrop noch diatrop ist und aufgrund seiner hohen Symmetrie auch ein annähernd planares Ringgerüst besitzen sollte, kann **16** weder ein $4n\pi$ noch ein $(4n+2)\pi$ System sein. Wir vermuten deshalb, dass **16**, trotz der scharfen Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum, ein Tetraepoxy[31]annulen(6.2.6.2)-Radikalkation (*Schema 5*) ist, das eine Zwischenstufe bei der Oxidation des Tetraepoxy[32]annulens **4** zum Tetraoxa[30]porphyrin-Dikation **5** darstellt[6]). Um festzustellen, ob es sich bei **16** tatsächlich um ein freies, stabiles Radikal handelt, wurde von der Mischung **5c**/**16** ein Festkörper-ESR-Spektrum aufgenommen (*Fig. 9*).

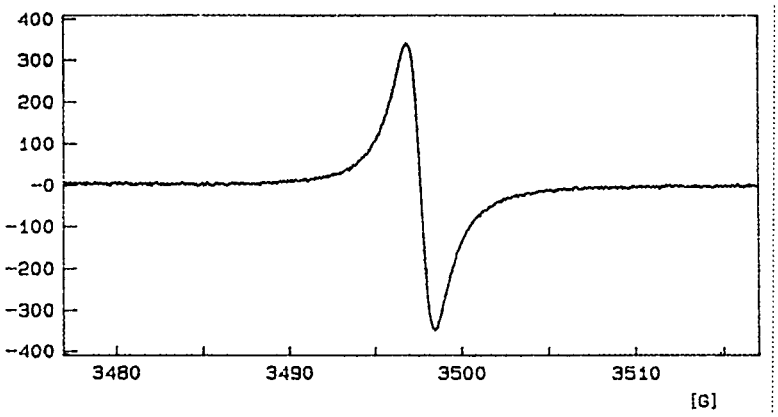


Fig. 9. *Festkörper ESR-Spektrum von* **5c**/**16**

Das Signal bei 3498G (Einstrahlfrequenz $\nu = 9{,}7699$ GHz) mit dem sich daraus ergebenden *g*-Wert [21] von 1,9958 bestätigt eindeutig das Vorhandensein einer radikalischen Verbindung. Weitere Aussagen, etwa zur Struktur von **16**, sind aufgrund des Fehlens einer Feinstruktur im ESR-Spektrum nicht möglich. Nach der Integration des ESR-Signals liegt im Festprodukt **5c**/**16** das Radikalkation **16** zu etwa 3% vor.

Aufgrund der bisherigen Befunde lag es nahe, mit der Mischung aus **5c**/**16** Leitfähigkeitsmessungen durchzuführen, da der geringe Anteil an Radikalkationen **16** wie das Ergebnis einer Dotierung betrachtet werden kann (**5c** besitzt ein gefülltes Valenzband und ist nichtleitend). Die Leitfähigkeit wird an gepressten Tabletten nach der Vierpunkt-Methode [22] gemessen. Man erhält einen Wert für die Leitfähigkeit $\sigma = 4 \cdot 10^{-4}$ S cm^{-1}, der dem Halbleiterbereich entspricht.

Da im ^{1}H-NMR-Spektrum von **16** alle Linien vergleichbare Halbwertsbreiten aufweisen, ist das ungepaarte Elektron vermutlich über das ganze Ringsystem delokalisiert (bei einer Lokalisation des Elektrons sollten die Signale der in der Nähe liegenden Protonen grössere Halbwertsbreiten zeigen). Hierfür spricht die hohe

---

[6]) Im allgemeinen verhindern paramagnetische Verbindungen die Aufnahme von ^{1}H-NMR-Spektren, da sie die longitudinale Relaxation von Protonen stark beschleunigen [19]. Sinkt jedoch die Radikal-Konzentration unter einen (substanzabhängigen) Grenzwert, und ist daneben die Elektronenspin-Relaxation sehr schnell, ist es möglich, im ^{1}H-NMR-Spektrum scharfe Signale zu beobachten, die lediglich etwas verschoben sein können (Kontaktverschiebung) [20]. Auch Verbindungen, die selbst paramagnetisch sind, können in Ausnahmefällen NMR-spektroskopisch untersucht werden [20].

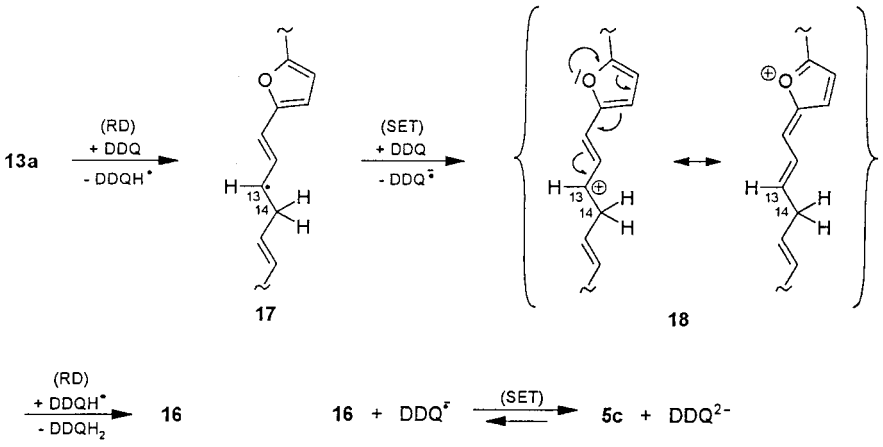
Stabilität des Radikals (Behandlung mit heisser Perchlorsäure, Ausfällen mit H_2O, Luftstabilität).

2.6.2. *Zur Bildung des Radikalkations* **16** *bei der Oxidation des Dihydrotetraepoxy[32]annulens(6.2.6.2)* **13a** *mit DDQ*. Wie ist bei der Oxidation von **13a** mit DDQ die Bildung des Tetraepoxy[31]annulen-Radikalkations **16** neben dem aromatischen, dikationischen Tetraoxa[30]porphyrin **5c** zu erklären? Durch *p*-Chloranil wird das Dihydroannulen **13a** unter mehrfachen (*E*/*Z*)-Isomerisierungen nur bis zu den Annulenen **4a** bzw. **4b** dehydriert. Durch DDQ hingegen werden die Annulene **4a** und **4b** zu den Tetraoxa[30]porphyrin(6.2.6.2)-dikationen **5a**, **5a**′, **5b** und **5c** oxidiert. Da – im Gegensatz hierzu – die direkte Umsetzung des Dihydroannulens **13a** mit DDQ praktisch ausschliesslich das gegenüber **5a**, **5a**′ und **5b** energiereichere (*Kap. 2.8*) Dikation **5c** liefert, kann dessen Bildung nicht über die Dehydrierung von **13a** zu **4** verlaufen.

Der Mechanismus muss der Tatsache Rechnung tragen, dass das (*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*)-4,5-Dihydrotetraepoxy[32]annulen(6.2.6.2) (**13a**) beim Übergang in **5c** keinen (*E*/*Z*)-Isomerisierungen unterliegt, d.h., dass die Dehydrierung zu **4** und die 2-Elektronen-Oxidation zu **5c** nicht nacheinander verlaufen können. Eine Hydridübertragung kann die Bildung von **16** nicht erklären.

Eine mögliche Deutung bietet der von *Höfler* und *Rüchardt* [23] veröffentlichte RD/SER-Mechanismus[7]). Der Abstraktion eines H-Atoms (RD) zu **17** folgt ein 1-Elektronentransfer (SET) zu **18**, eine erneute H•-Abstraktion führt zum Radikalkation **16**, das über einen nochmaligen Elektronentransfer im Gleichgewicht mit dem Dikation steht (*Schema 6*). Da **5c** nach AM1-Rechnungen 6,4 kcal/mol über **5a**/**5a**′ liegt, ist die Bildung eines solchen Gleichgewichts denkbar. Der gesamte Reaktionsablauf muss kinetisch kontrolliert sein, unklar bleibt, warum das Radikalkation **16** konfigurationsstabil ist. Eventuell spielen Elektronenaustauschphänomene zwischen **16** und **5c** eine Rolle.

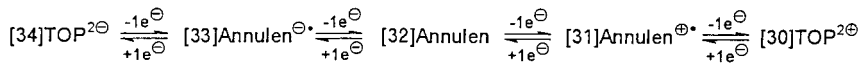
Schema 6



7) *Höller* und *Rüchardt* [23] haben für die Dehydrierung von 9,10-Dihydroanthracen und Xanthen mit DDQ radikalische Mechanismen über eine Retrodisproportionierungsreaktion (RD, Abstraktion eines H-Atoms) und einen 'single-electron-transfer'-Mechanismus (SET) durch kinetische Untersuchungen und ESR-Spektren von Spinaddukten mit Nitrosobenzol belegt.

In *Schema 7* sind die Redoxsequenzen von **4** vom Tetraoxa[34]porphyrin-Dianion bis zum Tetraoxa[30]porphyrin-Dikation **5** formuliert.

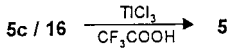
Schema 7



2.6.3. *Umsetzung des Gemisches* **5c**/**16** *mit Thallium(III)-chlorid*. Da es bei der Oxidation von **13a** mit DDQ offenbar zur Bildung eines Redoxgleichgewichtes kommt, untersuchten wir die Umsetzung von **5c**/**16** mit Thallium(III)-chlorid (*Schema 8*), das ein um *ca*. 0,3 V höheres Redoxpotential [24] als DDQ aufweist.

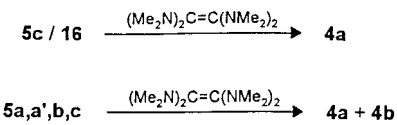
In CF_3COOH bei 0° bildet sich mit einem geringen Überschuss an $TlCl_3$ ein schwarzer Feststoff, der wegen seiner äusserst geringen Löslichkeit weder in das Bisperchlorat noch in das Bis-trifluoracetat überführt werden kann und nur die Aufnahme eines FAB-MS (nur M^+ 472) und eines qualitativen UV/VIS/NIR-Spektrums erlaubt (**5** liegt vermutlich als Chlorid vor). Im UV/VIS/NIR-Spektrum erscheinen nur noch die *Soret*-Bande und die *Q*-Banden von **5**, die weiteren Banden geringer Intensität im Spektrum von **5c**/**16** treten nicht mehr auf. Vermutlich wurde das Radikalkation **16** weiteroxidiert und es liegt nur noch **5** vor. Weitere Aussagen zur Struktur von **5** sind wegen des Scheiterns ^{1}H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen nicht möglich.

Schema 8



2.7. *Reduktion der Tetraoxa[30]porphyrin(6.2.6.2)-Dikationen* **5** *zu Tetraepoxy[32]annulenen(6.2.6.2)* **4**. Es wurde bereits mehrfach gezeigt, dass Tetraoxaporphyrin-Dikationen mit *N*,*N*,*N*′,*N*′-Tetramethylethen-1,2-diamin, z.T. unter Erhalt der Konfiguration, zu den entsprechenden Tetraoxaannulenen reduziert werden können [3][4][25]. Die Reduktion der Mischung aus **5c**/**16** mit $(Me_2N)_2C{=}C(NMe_2)_2$ in abs. $MeNO_2$ bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss liefert einen braunen Feststoff, der an neutralem Aluminium-oxid chromatographiert wird. Der erhaltene dunkelbraune, mikrokristalline Feststoff kann aufgrund der MS, UV/VIS- und ^{1}H-NMR-Spektren eindeutig als das Tetraepoxy-annulen **4a** (Ausbeute 66%) identifiziert werden (*Schema 9*). Die offenbar thermodynamisch kontrollierte Reduktion hat also unter Konfigurationsumkehr der Hälfte aller Doppelbindungen zum energetisch stabilsten Tetraepoxyannulen **4a** stattgefunden.

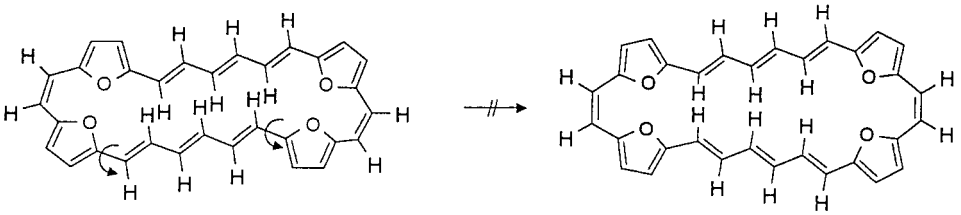
Schema 9



Bei der Reduktion von **5a**,**a**′,**b**,**c** mit *N*,*N*,*N*′,*N*′-Tetramethylethen-1,2-diamin in abs. $MeNO_2$ bei Raumtemperatur werden wie erwartet die beiden isomeren Tetraepoxyannulene **4a** und **4b** im Verhältnis 1 : 0,6 mit einer Gesamtausbeute von 63% gebildet (*Schema 9*).

2.8. *Quantenmechanische, semiempirische AM1-Rechnungen* [26] *zu den Tetraoxa[30]porphyrin(6.2.6.2)-Dikationen* **5** *und den Tetraepoxy[32]annulenen(6.2.6.2)* **4**. Wegen der grossen Anzahl von Konfigurations- und Konformationsisomeren sowohl von **4** wie von **5** wurden die Rechnungen nur für die bei den Umsetzungen tatsächlich gebildeten und identifizierten Annulene **4a**,**b** und für das erwartete **4c** sowie für die Tetraoxaporphyrin-Dikationen **5a**,**b**,**c** durchgeführt. Von den Rotationskonformeren **5a** und **5a**′ bzw. **4a** und **4a**′ wird jeweils nur eine Struktur angegeben, da die Unterschiede der berechneten Standardbildungsenthalpien innerhalb der Fehlergrenzen der Rechnungen [25] liegen und somit nicht aussagekräftig sind.

Weder über die Bis-*Wittig*-Reaktion noch durch die Dehydrierung des Dihydroannulens **13a** konnte das (*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*)-Tetraepoxyannulen **4c** erhalten werden, obwohl die beiden bei der *Wittig*-Reaktion eingesetzten Edukte **6** und **7** eine (*E*,*E*,*E*)-konfigurierte Hexatriendiyl-Brücke besitzen und auch **13a** nahezu die Konfiguration von **4c** besitzt. Für **4c** wären zwei deutlich unterschiedliche Konformationen möglich. Ausgehend vom C_{2h}-symmetrischen **4c** käme man theoretisch durch eine einfache Drehung einer C_6-Brücke zu dem C_{2v}-symmetrischen **4c**′, das wegen seiner ekliptisch angeordneten inneren Ringprotonen energetisch deutlich über **4c** liegen würde.



4c (C_{2h}) **4c'** (C_{2v})

In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigen die Berechnungen, dass die möglichen (*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*)-Konformere **4c** und **4c**′ deutlich höhere Energieniveaus besitzen als die erhaltenen Isomere **4a** und **4b**. Wie aus *Tab. 3* aber auch ersichtlich ist, liegt der Wert für die Standardbildungsenthalpie ΔH_f^{AM1} von **4a** um 0,4 kcal mol^{-1} über dem Wert von **4b**. Dieses Ergebnis ist, trotz des sehr geringen Unterschieds mit den experimentellen Befunden nicht ganz in Einklang zu bringen, da bei allen Synthesen **4a** und **4b** im Verhältnis 1:0,6 oder nur **4a** erhalten wird. Berücksichtigt man jedoch, dass die Rechnungen auf der Stufe der Produkte nur Aussagen über ihre thermodynamischen Unterschiede liefern, können durch kinetisch kontrollierte Reaktionsschritte auch thermodynamisch weniger günstige Produkte entstehen.

Die Rechnungen zeigen weiter, dass auch **4a** und **4b** von der Planarität abweichen und jeweils einen flachen Sattel durch eine Krümmung entlang der Hexatriendiyl-Brücken ausbilden (*Fig. 10*). Im Gegensatz dazu zeigt die berechnete Struktur des bisher nicht erhaltenen, hypothetischen **4c**′ wegen der räumlichen Nähe der O-Atome eine Krümmung entlang der Ethendiyl-Brücken.

Die Mengenverhältnisse der bei den Oxidationen von **4a** bzw. **4b** gebildeten isomeren Porphyrin-Dikationen **5a**,**a**′,**b**,**c** zeigen gute Übereinstimmung mit den errechneten Energieniveaus. Danach ist **5a** (bzw. **5a**′) das energetisch günstigste

Tab. 3. *ΔH_f^{AM1}-Werte und Punktgruppen ausgewählter Tetraoxaporphyrinoide* **4**

Tetraepoxy-annulen	Konfiguration	Symmetrie[a])	ΔH_f^{AM1} [kcal mol^{-1}]	$\Delta\Delta H_f^{AM1}$ [kcal mol^{-1}]
4a	(*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*)	C_{2h} (D_{2h})	139,8	
4b	(*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*)	C_{2h} (D_{2h})	139,4	−0,4
4c	(*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*)	C_{2h}	146,8	+7,0
4c′	(*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*)	C_{2v}	149,1	+9,3

[a]) Die in Klammern angegebenen Symmetrien sind das Ergebnis der Rotation der (*E*)-Ethendiyl-Brücken.

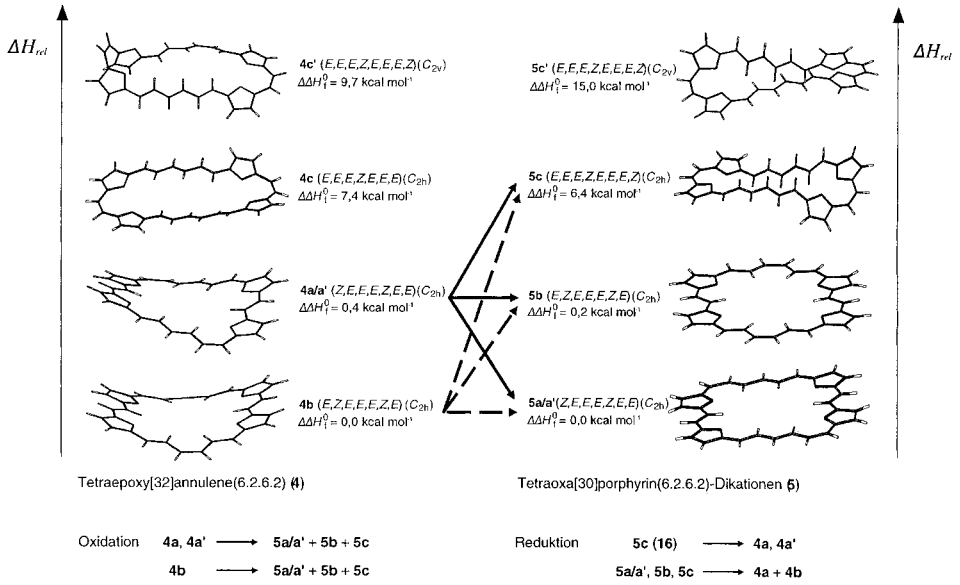
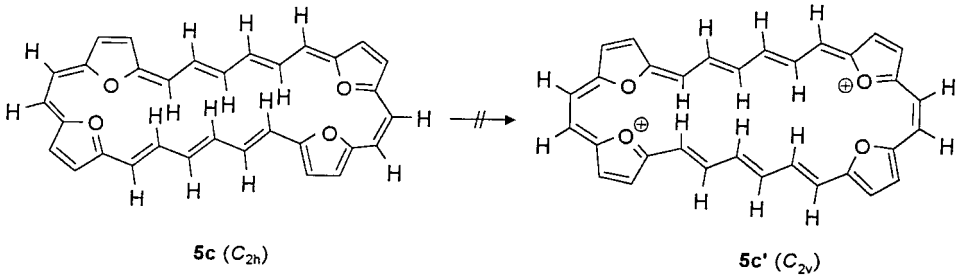


Fig. 10. *Berechnete Strukturen ausgewählter Tetraepoxy[32]annulene(6.2.6.2)* **4** *und Tetraoxa[30]porphyrin(6.2.6.2)-Dikationen* **5**

Isomer mit einer völlig ebenen, C_{2h}-symmetrischen Molekülstruktur. Das C_{2h}-symmetrische **5b**, dessen Existenz nicht gesichert ist (s. o.), liegt energetisch etwa 0,2 kcal mol^{-1} über **5a** (*Tab. 4*) und weicht in seiner Struktur etwas von der Planarität ab (*Fig. 10*). Für **5c** in der (*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*)-Konfiguration sind, analog zu den Strukturen der Annulene **4c** und **4c′**, zwei deutlich unterschiedliche Konformere **5c** und **5c′** möglich. Die Rechnung für **5c′** ergibt wegen der ekliptisch angeordneten inneren Ringprotonen eine starke Abweichung von der Planarität in Form einer Krümmung entlang der C_2-Brücken und als Folge davon eine um 8,6 kcal mol^{-1} höhere Standardbildungsenthalpie gegenüber **5c**. Ein Vorliegen von **5c′** kann ausgeschlossen werden; **5c** weicht durch die geringeren Wechselwirkungen seiner gestaffelt angeordneten inneren Ringprotonen weniger stark von der Planarität ab, besitzt aber immer noch eine um 6,2 kcal mol^{-1} höhere Standardbildungsenthalpie als **5b** (*Tab. 4* und *Fig. 10*).

Tab. 4. *ΔH_f^{AM1}-Werte und Punktgruppen ausgewählter Tetraoxa[30]porphyrin-Dikationen* **5**

Porphyrin-dikation	Konfiguration	Symmetrie	ΔH_f^{AM1} [kcal mol^{-1}]	$\Delta\Delta H_f^{AM1}$ [kcal mol^{-1}]
5a bzw. **5a**′	(*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*)	C_{2h}	504,5	
5b	(*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*)	C_{2h}	504,7	+0,2
5c	(*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*)	C_{2h}	510,9	+6,4
5c′	(*E*,*E*,*E*,*Z*,*E*,*E*,*E*,*Z*)	C_{2v}	519,5	+15,0



Warum bei der Umsetzung des Dihydroannulens **13a** mit DDQ, neben dem Radikalkation **16**, fast ausschliesslich **5c** entsteht, kann mit den Ergebnissen der quantenmechanischen Rechnungen nicht gedeutet werden.

3. Schlussfolgerung. – Planare cyclische $(4n)\pi$-Systeme werden als antiaromatisch bezeichnet, wenn sie im Magnetfeld einen paratropen Ringstrom ausbilden, der im ^{1}H-NMR-Spektrum zu einer Tieffeldverschiebung der inneren und zu einer Hochfeldverschiebung der äusseren Perimeterprotonen führt. Durch die Bildung von Strukturen mit alternierenden Bindungen wird in $(4n)\pi$-Systemen die Entartung der Grenzorbitale aufgehoben, sie liegen in einem Singulett-Grundzustand vor. Die die Stärke des paratropen Ringstroms bedingende positive magentische Suszeptibilität ist umso ausgeprägter, je kleiner die Energieaufspaltung zwischen HOMO und LUMO ('HOMO-LUMO gap') ist. Mit zunehmendem Perimeter erhöht sich der negative Einfluss der Bildungslängenalternanz auf den Gesamtringstrom, die Paratropie wird verringert. Diese Aspekte werden durch die ^{1}H-NMR-Spektren der Tetraepoxy[24]-, Tetraepoxy[28]- und Tetraepoxy[32]annulene bestätigt. In *Tab. 5* sind $\Delta\lambda$-Werte der bislang bekannten Tetraoxaannulene aufgelistet, in *Fig. 11* werden diese Werte gegen die Grösse der π-Systeme aufgetragen.

In den $(4n+2)\pi$-aromatischen Tetraoxaporphyrin-Dikationen sind die diatropen $\Delta\lambda$-Werte sehr viel grösser als die paratropen $\Delta\lambda$-Werte der $n\pi$-antiaromatischen Tetraepoxyannulene. Die vom Perimeter umschlossene Fläche *S* ist direkt proportional zum Ringstrom. Die Grösse der $\Delta\lambda$-Werte in den Porphyrin-Dikationen zeigt die erwartete Zunahme der Diatropie mit der Ringgrösse (*Tab. 5*). Abweichungen der Porphyrin-Dikationen von der Planarität verringern die Effektivität der pπ-Überlappung; da hierbei auch die vom Perimeter umschlossene Fläche kleiner wird, ist eine Abnahme des Ringstroms die Folge. Hierauf sind wohl einige herausfallende Werte (*Fig. 12*) zurückzuführen.

Tab. 5. *Δλ-Werte der Perimeterprotonen in Tetraepoxyannulen und Tetraoxaporphyrin-Dikationen*

Tetraepoxyannulene	$\Delta\lambda$ [ppm]	Ref.	Tetraoxaporphyrin--Dikationen	$\Delta\lambda$ [ppm]	Ref.
[24]Annulen(2.2.2.2)	7,08	[11]	[22]TOP(2.2.2.2)$^{2+}$	21,27	[11]
[24]Annulen(4.0.4.0)	7,11	[25]	[22]TOP(4.0.4.0)$^{2+}$	22,19	[25]
[28]Annulen(4.2.4.2)	5,29	[3]	[26]TOP(4.2.4.2)$^{2+}$	22,34	[3]
[28]Annulen(6.0.6.0)	4,67	[4]		24,98	
				24,36	
[32]Annulen(6.2.6.2)	3,52		[26]TOP(6.0.6.0)$^{2+}$	24,22	[4]
[32]Annulen(8.0.8.0)	3,44	[28]		23,85	
	3,29		[30]TOP(6.2.6.2)$^{2+}$	26,2	
[32]Annulen(4.4.4.4)	4,13	[27]	[30]TOP(8.0.8.0)$^{2+}$	25,93	[28]
	4,10		[30]TOP(4.4.4.4)$^{2+}$	25,69	[27]
				26,95	

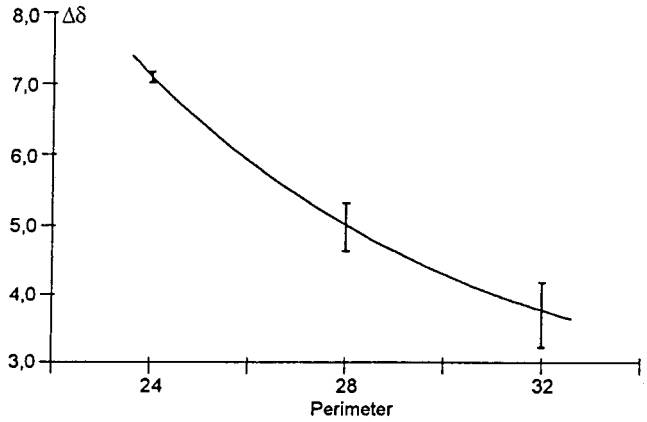


Fig. 11. *Δδ-Werte der paratropen Tetraepoxyannulene in Abhängigkeit von der Perimetergrösse*

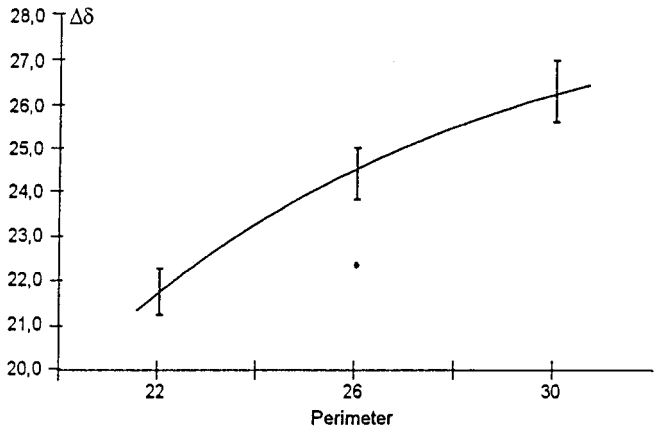


Fig. 12. *Δδ-Werte der diatropen Tetraoxaporphyrin-Dikationen in Abhängigkeit von der Perimetergrösse*

Experimenteller Teil

Allgemeines. UV/VIS-Spektren: Spektrometer *Hitachi U-2000*; λ_{max} (ε) in nm. IR: $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}. NMR-Spektren: *Bruker-ARX-400*-Spektrometer (^1H: 400,13 MHz; ^{13}C: 100,61 MHz; ^{31}P: 162 MHz) bzw.: *-WM-250*-Spektrometer (^1H: 250,13 MHz); δ in ppm bzgl. $SiMe_4$ (= 0 ppm), J in Hz; die Numerierung der Atome ist z.T. willkürlich gemäss Angaben im allg. Teil. MS: Spektrometer *Finnigan-MAT-311-A* und *-112-S* (EI) bzw. *Finnigan-MAT-95* (FAB, FD); *m/z* (rel. Int. %). ESR-Spektrum: Der angegebene Wert für den *g*-Faktor ist durch eine Vergleichsmessung mit der Eichsubstanz DPPH (α,α'-Diphenyl-β-picrylhydrazyl-Radikal) korrigiert und ergibt sich aus folgender Gleichung [21]: $g = h \cdot \nu/\mu_B \cdot H$, mit ν = eingestrahlte Frequenz.

Berechnungen. Die quantenmechanischen Rechnungen wurden mit der semiempirischen MO-Methode AM 1 mit dem Programm VAMP 5.01 [26] auf einer *Silicon Graphics INDY* mit *MIPS-R4600*-Prozessor durchgeführt. Es wurde der Standard-Parametersatz und der 'restricted *Hartree-Fock*'-(RHF)-Formalismus verwendet. Alle Geometrieoptimierungen wurden ohne Symmetrierestriktionen durchgeführt, die gefundenen Minima jeweils durch Schwingungsanalysen überprüft (Keyword FORCE).

*(*E*)/(*Z*)-(But-2-en-1,4-diyl)bis[phosphonsäure]-tetraethylester* (**8**). Eine Mischung aus 33,2 g (200 mmol, d = 0,96, 34,0 ml) $P(OEt)_3$ und 12,5 g (100 mmol, d = 1,19, 10,5 ml) *1,4-Dichlorobut-2-en* (**9**) wird 13 h bei 160–170° gerührt. Die anfängliche Gasentwicklung (Chloroethan) ist nach 2 h beendet. Die erhaltene, schwach gelbliche Flüssigkeit bedarf keiner weiteren Reinigung: 30,0 g (96%) **8**. Sdp. 170–172°/1 Torr, n_D^{20} = 1,4565 ([7]: Sdp. 215–216°/10 Torr, n_D^{20} = 1,4559). IR (Film): 2960, 2920, 2860 (aliph. CH); 1245 (P=O); 1020 (P–O-Alkyl), 800. $^1H\{^{31}P\}$-NMR (400 MHz, $CDCl_3$; gestrichene Lokanten für (*E*)-Isomer) 2): 1,32 (*t*, ^3J = 7,1, 24 H, H–C(1), H–C(1′)); 2,60–2,61 (*m*, 4 H, H–C(3)); 2,66–2,67 (*m*, 4 H, H–C(3′)); 4,07–4,10 (*m*, 8 H, H–C(2′)); 4,11–4,14 (*m*, 8 H, H–C(2)); 5,60–5,63 (*m*, 2 H, H–C(4)); 5,67–5,70 (*m*, 2 H, H–C(4′)). $^{31}P\{^1H\}$-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 27,45 (*s*, 1 P, (*Z*)); 27,64 (*s*, 1 P, (*E*)).

*(*E,E,E*)-2,2′-(Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl)bis[furan]* (**11**). Unter N_2 wird einer Suspension von 40,4 g (360 mmol) *t*-BuOK in 200 ml abs. Toluol bei 60° innerhalb von 60 min eine Lsg. von 19,2 g (60,0 mmol) **8** und 13,5 g (140 mmol, d = 1,16, 11,6 ml) frisch destilliertem *Furan-2-carbaldehyd* (**10**) in 200 ml abs. Toluol zugetropft. Nach 5 h Rückflussieren wird die schwarze Mischung auf 600 ml H_2O gegossen und mit verd. HCl-Lsg. neutralisiert. Dann wird die Mischung 2-mal mit total 300 ml Toluol und 2-mal mit total 300 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigte org. Phase wird 2-mal mit total 600 ml H_2O gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und eingedampft, das bräunliche Rohprodukt (9,46 g) wird aus wenig $MeNO_2$ umkristallisiert: 5,05 g (40%) **11**. Ockerfarbenes kristallines Pulver, Schmp. 145–147° ($MeNO_2$). UV (Et_2O): 269 (21200), 351 (48800), 369 (79400), 390 (76700). IR (KBr): 3140, 3110 (arom. CH, olef. CH); 1475 (arom. C=C); 1245, 1140 (C–O), 1000, 985 (olef. CH, disubst. (*E*)); 910, 870, 785, 720 (olef. CH, disubst. (*Z*)). ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 6,27 (*d*, ^3J = 3,4, 2 H, H–C(3)); 6,38 (*d*, ^3J = 15,5, 2 H, H–C(5)); 6,39 (*dd*, überlagert, ^3J = 3,3, 1,7, 2 H, H–C(2)); 6,41–6,45 (*m*, 4 Linien, 2 H, H–C(7)); 6,72–6,82 (*m*, 8 Linien, 2 H, H–C(6)); 7,36 (*d*, ^3J = 1,6, 2 H, H–C(1)). EI-MS (70 eV): 212 (100, M^+), 106 (20, M^{2+}). Anal. ber. für $C_{14}H_{12}O_2$ (212,2): C 79,24, H 5,65; gef.: C 79,00, H 5,64.

*(*E,E,E*)-5,5′-(Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl)bis[furan-2-carbaldehyd]* (**6**). Unter N_2 wird bei *ca.* −5° zu einer Lsg. von 2,65 g (12,5 mmol) **11** in 30 ml abs. DMF 7,65 g (50,0 mmol, d = 1,68, 4,6 ml) frisch destilliertes $POCl_3$ so zugetropft, dass die Temp. zwischen −5 und 0° bleibt. Die sich rot färbende Mischung wird 1 h bei 0° gehalten, innerhalb 1 h auf RT. erwärmt und noch 10 min auf 70–80° erhitzt. Dann wird das Gemisch mit ges. NaOAc-Lsg. hydrolysiert und 4-mal mit total 500 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigte org. Phase wird 3-mal mit total 600 ml H_2O gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und eingedampft und der dunkelbraune Feststoff (3,12 g) chromatographiert (Kieselgel, CH_2Cl_2): 2,92 g (87%) **6**. Orange-rote Nadeln. Schmp. 194–195°. UV (CH_2Cl_2): 269 (34000), 326 (8500), 394 (36200), 416 (58200), 441 (55400). IR (KBr): 3130 (arom. CH); 3020 (olef. CH); 2820 (CH, Aldehyd); 1665 (C=O); 1500 (arom. C=C); 1400, 1250 (C–O); 1020, 990, 980, 955 (olef. CH, disubst. (*E*)); 810, 795, 730 (olef. CH, disubst. (*Z*)). ^1H-NMR (400 MHz, (D_7)DMF): 6,78 (*d*, ^3J = 15,4, 2 H, H–C(6)); 6,85–6,87 (*m*, 4 Linien, 2 H, H–C(8)); 6,90 (*d*, ^3J = 3,7, 2 H, H–C(4)); 7,15–7,21 (*m*, 8 Linien, 2 H, H–C(7)); 7,61 (*d*, ^3J = 3,7, 2 H, H–C(3)); 9,65 (*s*, 2 H, H–C(1)). ^{13}C-NMR (100,6 MHz, (D_7)DMF): 112,7, 121,0, 125,8, 133,4, 136,4 (Methin-C, C(3), C(4)), 152,9, 158,8 (C(2), C(5)), 178,0 (C(1)). EI-MS (70 eV): 268 (100, M^+), 239 (9, $[M - CHO]^+$), 211 (10, $[M - 2\ CHO]^+$). Anal. ber. für $C_{16}H_{12}O_4$ (268,2): C 71,65, H 4,47; gef.: C 71,62, H 4,50.

*(*E,E,E*)-5,5′-(Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl)bis[furan-2-methanol]* (**12**). Unter N_2 werden eine Lsg. von 0,54 g (2,00 mmol) **6** in EtOH/THF 1:3 (200 ml) sowie 0,5 ml 2N NaOH bei 0° und unter Lichtausschluss mit 85 mg (2,20 mmol) $NaBH_4$ versetzt. Die Mischung wird 30 min bei 0° und 2 h bei RT. gerührt. Dann wird auf 150 ml H_2O gegossen und 4-mal mit total 400 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigte org. Phase wird getrocknet (Na_2SO_4)

und eingedampft: 0,55 g (99,9%) **12**. Bräunlich goldene Nadeln. Schmp. 192–194°. IR (KBr): 3360*s*, 3270*s* (br. O–H); 3120*w* (arom. C–H); 2950*w*, 2880*w* (aliph. C–H); 1435*m*, 1350*m*, 1255*m* (C–O, Ether); 1020*s*, 1005*s*, 995*s* (olef. C–H); 960*m* (olef. C–H, disubst. (*E*)); 935*m*, 850*m*, 800*s*. ^{1}H-NMR (400 MHz, (D_7)DMF): 4,52 (*d*, ^3J = 5,8, 4 H, H–C(1)); 5,33 (*t*, ^3J = 5,8 Hz, 2 H, CH_2OH); 6,36 (*d*, ^3J = 3,3, 2 H, Fur); 6,43 (*d*, ^3J = 3,3 Hz, 2 H, Fur); 6,52 (*d*, ^3J = 15,3, 2 H, H–C(6)); 6,56–6,59 (*m*, 4 Linien, 2 H, H–C(8)); 6,73–6,80 (*m*, 8 Linien, 2 H, H–C(7)). ^{13}C-NMR (100,6 MHz, (D_7)DMF): 57,0 (C(1)); 109,9, 110,7 (C(3), C(4)); 120,8, 127,8, 133,9 (C(6), C(7), C(8)); 153,4, 156,8 (C(2), C(5)). EI-MS (70 eV): 272 (100, M^+), 255 (6, $[M - OH]^+$), 241 (5, $[M - CH_2OH]^+$), 223 (36, $[M - CH_2OH - OH - H]^+$). Anal. ber. für $C_{16}H_{16}O_4$ (272,2): C 70,6, H 5,88; gef.: C 69,1, H 6,16.

*(*E,E,E*)-[(Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl)bis(furan-5,2-diylmethylen)]bis[triphenylphosphonium]-dibromid* (**7**). Unter Lichtausschluss und unter N_2 werden 0,55 g (2,00 mmol) **12** in 35 ml abs. DMF gelöst und bei 0° mit 1,37 g (4,00 mmol) Triphenylphosphin-hydrobromid [9] versetzt. Nach 0,5 h bei 0° wird noch 6 Tage bei RT. gerührt, wobei sich die Lsg. lindgrün bis grau färbt und ein lindgrün-grauer Niederschlag ausfällt. Der Feststoff wird über eine Glasfritte abgesaugt und das Filtrat mit soviel Et_2O versetzt, bis sich eine dauerhafte graue Trübung einstellt. Der ausgefallene Niederschlag wird wieder abgesaugt und der gesamte grau-grüne Feststoff mit kaltem Et_2O gewaschen und getrocknet: 1,47 g (80%) **7**. Grau-grüner Feststoff. Schmp. 266°. IR (KBr): 3060*w* (olef. C–H); 2880*w*, 2840*w* (aliph. C–H); 1440*s* (P–Ph); 1115*s* (C–O, Ether); 1000*m* (olef. C–H); 960*m* (olef. C–H, disubst. (*E*)); 745*m*, 730*m*, 690*m*. ^{1}H{^{31}P}-NMR (400 MHz, CD_3OD): 5,16 (*s*, 4 H, H–C(1)); 6,07–6,13 (*m*, 8 Linien, 2 H, H–C(7)); 6,23–6,25 (*m*, 4 Linien, 2 H, H–C(8)); 6,29 (*d*, ^3J = 3,4, 2 H, H–C(4)); 6,32 (*d*, ^3J = 3,4, 2 H, H–C(3)); 6,34 (*d*, ^3J = 14,9, 2 H, H–C(6)); 7,71–7,79 (*m*, 10 Linien, 24 H, Ph); 7,90–7,97 (*m*, 10 Linien, 6 H, Ph). ^{13}C-NMR (100,6 MHz, CD_3OD)[3]): 25,5 (*d*, ^1J(C,P) = 51,6, C(1)); 111,3 (*d*, ^4J(C,P) = 3,6, C(4)); 115,9 (*d*, ^3J(C,P) = 8,7, C(3)); 119,4 (*d*, ^1J(C,P) = 86,5, C_{ipso}); 120,4 (*d*, ^4J(C,P) = 2,6, C(6)); 129,4, 134,6 (2*s*, C(7), C(8)); 131,4 (*d*, ^2J(C,P) = 12,8 Hz, C_o); 135,2 (*d*, ^3J(C,P) = 10,1, C_m); 136,5 (*d*, ^4J(C,P) = 3,0, C_p); 142,6 (*d*, ^2J(C,P) = 12,6, C(2)); 155,8 (*d*, ^3J(C,P) = 4,3, C(5)). FAB-MS (MeOH): 762 (11, $[M - 2\,Br]^+$), 381 (100, $[M - 2\,Br]^{2+}$), 499 (87, $[M - PPh_3]^+$). Anal. ber. für $C_{52}H_{44}Br_2O_2P_2$ (922,4): C 67,7, H 4,77, Br 17,3; gef.: C 66,5, H 4,80, Br 16,8.

*(1*Z,*3*Z,*5*E,*7*Z,*9*Z,*11*Z,*13*E,*15*E,*17*Z,*19*Z,*21*E,*23*Z,*25*Z,*27*Z,*29*E,*31*E*)- und (1*Z,*3*Z,*5*E,*7*Z,*9*Z,*11*E,*13*Z,*15*E,*17*Z,*19*Z,*21*E,*23*Z,*25*Z,*27*E,*29*Z,*31*E*)-1,4:7,10:17,20:23,26-Tetraepoxy[32]annulen* (**4a**) *bzw.* (**4b**) *durch Bis*-Wittig-*Reaktion von* **6** *mit* **7**. Zu einer Lsg./Suspension von 0,54 g (2,00 mmol) **6** und 1,84 g (2,00 mmol) **7** in 400 ml abs. DMF unter N_2 und unter Lichtausschluss wird bei 65–70° eine frisch bereitete Lsg. von 35 mg (5,00 mmol) Li-Sand in 100 ml abs. MeOH innerhalb 18 h zugetropft. Dann wird die tiefrote Lsg. noch 1 h bei 65° gerührt, danach auf *ca.* 70 ml eingeengt und mit 400 ml ges. NaCl- und 100 ml ges. NH_4Cl-Lsg. versetzt. Extraktion (5 ×) mit total 500 ml CH_2Cl_2, Waschen der vereinigten org. Phasen mit 200 ml ges. NaCl-Lsg. und Eindampfen liefern einen schwarz-roten Feststoff, der zur Abtrennung des Triphenylphosphin-oxids chromatographiert wird (Kieselgel, CH_2Cl_2). Der so erhaltene dunkelbraune bis schwarze Feststoff wird noch 4-mal chromatographiert (neutrales Al_2O_3, Akt. 1,5, Säule *ca.* 15 cm, $CHCl_3$/Petrolether (40/60) 1:1): 36 mg (4%) **4a** und 21 mg (2%) **4b**. Dunkelbraune, mikrokristalline Feststoffe. Beide Schmp. >320°. UV/VIS: s. *Tab. 1*. IR (KBr): 3120*w*, 3105*w* (arom. CH); 1565*w* (olef. C=C); 1385*w*; 1265*w* (C–O, konjug. Ether); 1030*w*; 995*s*, 955*s*, 940*s* (olef. C–H, disubst. (*E*)); 790*s*, 780*s*, 765*m* (olef. C–H, disubst. (*Z*)). ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 21°, **4a**): 5,33 (*d*, ^3J = 11,8, H–C(11), H–C(27)); 5,34–5,41 (*m*, H–C(12), H–C(28)); 5,59 (*d*, ^3J = 15,2, H–C(16), H–C(32)); 5,64 (*dd*, ^3J = 14,4, 14,3, H–C(14), H–C(30)); 5,82 (*d*, ^3J = 3,6, 2 H, Fur); 5,84 (*d*, ^3J = 3,6, 2 H, Fur); 5,95 (*d*, ^3J = 3,6, 2 H, Fur); 5,96 (*d*, ^3J = 3,6, 2 H, Fur); 7,22, 7,53 (2 br. *s*, je 2 H, H–C(5), H–C(6), H–C(21), H–C(22)); 8,95 (*dd*, ^3J = 15,3, 15,1, H–C(15), H–C(31)); 9,45 (*dd*, ^3J = 14,6, 14,9, H–C(13), H–C(29)). ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 21°, **4b**): 5,45–5,47 (*m* (4 Linien), H–C(13), H–C(14), H–C(29), H–C(30)); 5,64 (*d*, ^3J = 15,0, H–C(11), H–C(16), H–C(27), H–C(32)); 5,87 (*d*, ^3J = 3,5, 4 H, Fur); 6,01 (*d*, ^3J = 3,5, 4 H, Fur); 7,34 (br. *s*, H–C(5), H–C(6), H–C(21), H–C(22)); 8,93–8,99 (*m* (8 Linien), H–C(12), H–C(15), H–C(28), H–C(31)). FD-MS (CH_2Cl_2): 472 (100, M^+).

McMurry-*Reaktion von* **6** *mit TiCl$_4$/Zn/Cu-Paar zu (1*Z,*3*Z,*5*Z,*7*Z,*9*Z,*11*E,*15*E,*17*Z,*19*Z,*21*Z,*23*Z,*25*Z,*27*E,*29*E,*31*E*)-13,14-Dihydro-1,4:7,10:17,20:23,26-tetraepoxy[32]annulen* (**13a**) *und (1*Z,*3*Z,*5*Z,*7*Z,*9*Z,*11*Z,*13*E,*15*Z*)-1,4:7,10-Diepoxy[16]annulen* (**14**). Zu einer siedenden Suspension von 1,42 g (20,0 mmol) frisch zubereitetem Zn/Cu-Paar [12] in 100 ml abs. THF werden unter N_2 über ein *Mariott*'sches Rohr 1,90 g (10,0 mmol, d = 1,73, 1,1 ml) frisch destilliertes $TiCl_4$ zügig zugegeben. Nach 1 h Rückfluss wird zu der inzwischen schwarzen Suspension die Lsg. von 0,27 g (1,00 mmol) **6** in 300 ml abs. THF innerhalb von 6,5 Tagen zugetropft. Dann wird das Gemisch weitere 3 h unter Rückfluss gekocht und anschliessend mit 250 ml 10% K_2CO_3-Lsg. versetzt. Die rote, org. Phase wird abdekantiert, getrocknet (Na_2SO_4) und eingedampft. Das so

erhaltene schwarz-rote Rohprodukt (0,45 g) wird chromatographiert (1. Kieselgel, CH_2Cl_2; 2. Kieselgel, AcOEt/Hexan 1:4 (3×)): 3 Zonen.

Zone 1: 17 mg (7%) **14**. Schwarzer, mikrokristalliner Feststoff, Schmp. 166–168° ([15]: Schmp. 167–170°).

Zone 2: 19 mg (8%) **13a**. Dunkelrote, kristalline Nadeln, Schmp. 251–253° (Zers.; AcOEt/Hexan). UV/VIS (CH_2Cl_2): 279(20000), 318(34100), 346(21300), 368(28100), 387(31800), 458(15800), 482(18800), 514(14400). IR (KBr): 3140 (arom. CH); 3040 (olef. CH); 2980, 2940, 2860 (aliph. CH); 1635, 1620, 1615 (olef. C=C); 1100, 1020, 990, 955 (olef. CH, disubst (*E*)); 795. ^{1}H-NMR (400 MHz, (D_6)Aceton): 3,62 (*d*, ^3J = 6,60, H–C(13), H–C(13′), H–C(14), H–C(14′)); 5,92–5,99 (*m*, ^3J = 6,60; ^4J = 3,1, 4,1, H–C(12), H–C(15)); 6,10 (*d*, ^3J = 13,2, H–C(5), H–C(22)); 6,15 (*d*, ^3J = 13,2, H–C(6), H–C(21)); 6,25 (*d*, ^3J = 3,2, H–C(9), H–C(18)); 6,35 (*d*, ^3J = 14,8, H–C(11), H–C(16)); 6,44 (*d*, ^3J = 3,2, H–C(8), H–C(19)); 6,50 (*d*, ^3J = 15,3, H–C(27), H–C(32)); 6,52 (*d*, ^3J = 3,5, H–C(3), H–C(24)); 6,57–6,60 (*m*, H–C(29), H–C(30)); 6,64 (*d*, ^3J = 3,5, H–C(2), H–C(25)); 6,94–7,00 (*m*, H–C(28), H–C(31)). FD-MS (CH_2Cl_2): 474 (100, M^+).

Zone 3: 5 mg (2%) Isomerengemisch **13b**,**c**,**d**. Dunkelrote Nadeln, Schmp. 210–213° (Zers.; AcOEt/Hexan). UV/VIS (CH_2Cl_2): 280(14400), 320(27400), 367(28800), 385(34200), 456(13100), 480(15600), 513(12100). IR (KBr): 3140 (arom. CH); 3040 (olef. CH); 2980, 2940, 2860 (aliph. CH); 1635, 1620, 1615 (olef. C=C); 1100, 1020, 990, 955 (olef. CH, disubst (*E*)); 795. ^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): 3,20 (*AA′XX′*, 2 Signale, ^3J = 7,1, 4 H, CH_2); 3,35 (*AA′XX′*, 2 Signale, ^3J = 6,5, 4 H, CH_2); 3,53 (*AA′XX′*, 2 Signale, ^3J = 7,3, 4 H, CH_2); 5,52 (*m*, 5 Linien); 5,71 (*m*, 7 Linien); 5,81 (*d*, ^3J = 12,9, Methin-H, (*E*)); 5,82 (*d*, ^3J = 12,6 Hz, Methin-H, (*E*)); 5,89 (*s*, 2 H); 6,11, 5,93 (2*d*, ^3J = 3,4, 3,4, Fur); 5,97, 5,96 (2*d*, ^3J = 3,1, 3,2, Fur); 5,99–6,09 (*m*); 6,14 (*d*, ^3J = 9,5, Methin-H, (*Z*)); 6,15 (*d*, ^3J = 7,2, Methin-H, (*Z*)); 6,24, 6,17 (2*d*, ^3J = 3,4, 3,2, Fur); 6,34–6,35 (*m*, 4 Signale, Methin-H); 6,39–6,41 (*m*, 3 Signale, Methin-H); 6,45 (*d*, ^3J = 15,6, Methin-H, (*E*)); 6,46 (*d*, ^3J = 15,7, Methin-H, (*E*)); 6,57, 6,58 (*d*, ^3J(H,H) = 3,4, Fur); 6,64 (*d*, ^3J(H,H) = 15,5, Methin-H, (*E*)); 6,91–6,98 (*m*, Methin-H); 7,35 (*s*); 7,48 (*d*, ^3J = 16,3, Methin-H, (*E*)). FD-MS (CH_2Cl_2): 474 (100, M^+).

Tetraepoxy[32]annulene(6.2.6.2) **4a** *und* **4b** *durch Dehydrierung von* **13a** *mit* p-*Chloranil*. Zu einer Lsg. von 48 mg (0,10 mmol) **13a** in 20 ml abs. Benzol wird bei RT. die Lsg. von 35 mg (0,14 mmol) *p*-Chloranil in 5 ml abs. Benzol innerhalb von 10 min zugetropft. Nach 1/2 h bei RT. wird die Lsg. 5 h unter Rückfluss gekocht (DC-Kontrolle, → Braunfärbung). Anschliessend wird eingedampft, der braune Rückstand in wenig $CHCl_3$/Petrolether (40/60) 1:1 aufgenommen und 4-mal chromatographiert (neutrales Al_2O_3 (Akt. 1,5), Säule *ca.* 15 cm, $CHCl_3$/Petrolether (40/60) 1:1): 23 mg (48%) **4a** und 13 mg (27%) **4b** als dunkelbraune, mikrokristalline Feststoffe mit Schmp. >320° (Zers.).

1,4:7,10:17,20:23,26-Tetraepoxy[30]annulen-33,35-diium-bis(trifluoroacetat) (**5a**,**a′**,**c** · 2 $CF_3COO^{\ominus}$) *durch Oxidation von* **4a** *bzw.* **4b** *mit DDQ*. Unter N_2 und unter Lichtausschluss wird eine Lsg. von 37 mg (0,078 mmol) **4a** bzw. **4b** bei 0° mit kleinen Portionen von insgesamt 70 mg (0,310 mmol) DDQ versetzt, worauf sofort ein schwarzer Niederschlag auszufallen beginnt. Nach 2 h bei RT. wird der Feststoff über eine Glasfritte abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Aufnehmen des Feststoffes in wenig CF_3COOH, Ausfällen mit H_2O, Abzentrifugieren des Niederschlags und Trocknen liefern 39 mg (73%) **5a**,**a′**,**b**,**c** · 2 $CF_3COO^{\ominus}$ als einen schwarz-violetten, mikrokristallinen Feststoff, Schmp. >320. Das Produkt löst sich nur wenig in CF_3COOH (intensive Violettfärbung) und DMSO (Blaufärbung, nach kurzer Zeit Entfärbung nach schwach bräunlich). UV/VIS/NIR (CF_3COOH): 413(17000), 538(228400), 563(251000), 820(12400), 894(10700), 918(22600), 935(38300), 945(25500), 1022(10700), 1038(51000). IR (KBr): 3120*w* (arom. CH); 1690*s*, 1675*s* ($COO^{\ominus}$ antisymm. $\tilde{\nu}$); 1380*m* ($COO^{\ominus}$ symm. $\tilde{\nu}$); 1200*s*, 1180*s*, 1130*s* (C–F); 930*s* (olef. C–H disubst.); 800*m*. ^{1}H-NMR (400 MHz, CF_3COOD; **5a**): −11,13 (‘*t*’, ^3J = 13,3, 12,8, H–C(13), H–C(29)); −10,88 (‘*t*’, ^3J = 13,3, 12,0, H–C(15), H–C(31)); −10,73 (*d*, ^3J = 13,6, H–C(6), H–C(22)); 12,26 (*d*, ^3J = 4,5, 2 H, Fur); 13,55 (*d*, ^3J = 4,5, 2 H, Fur); 12,42 (*d*, ^3J = 4,4, 2 H, Fur); 12,49 (*d*, ^3J = 4,4, 2 H, Fur); 13,00 (*d*, ^3J = 9,9, H–C(11), H–C(27)); 14,08 (*dd*, ^3J = 13,2, 10,0, H–C(12), H–C(28)); 14,81 (*d*, ^3J = 13,6, H–C(16), H–C(32)); 15,66 (*d*, ^3J = 14,0, H–C(5), H–C(21)); 15,68 (‘*t*’, ^3J = 12,0, 14,4, H–C(14), H–C(30)). ^{1}H-NMR (400 MHz, CF_3COOD; **5a′**): −10,57 (‘*t*’, ^3J = 13,3, 13,6, H–C(13), H–C(29)); −10,15 (*d*, ^3J = 14,9, H–C(5), H–C(21)); −10,03 (‘*t*’, ^3J = 12,0, 13,6, H–C(15), H–C(31)); 11,84 (*d*, ^3J = 4,4, 2 H, Fur); 12,10 (*d*, ^3J = 4,4, 2 H, Fur); 12,32 (*d*, ^3J = 4,6, 2 H, Fur); 12,58 (*d*, ^3J = 10,2, H–C(11), H–C(27)); 13,38 (*d*, ^3J = 4,6, 2 H, Fur); 13,69 (*dd*, ^3J = 13,8, 10,8, H–C(12), H–C(28)); 14,48 (*d*, ^3J = 13,6, H–C(16), H–C(32)); 15,24 (‘*t*’, ^3J = 13,6, 11,4, H–C(14), H–C(30)); 15,26 (*d*, ^3J = 14,8, H–C(6), H–C(22)). ^{1}H-NMR (400 MHz, CF_3COOD; **5b** · 2 CF_3COO^-): −11,46 (*d*, ^3J = 12,6, H–C(6), H–C(22)); −10,82 (‘*t*’ (überlagert), H–C(12), H–C(28)); −10,27 (‘*t*’, ^3J = 13,0, H–C(1), H–C(15)); 12,44 (*d*, ^3J = 4,4, 2 H, Fur); 12,55 (*d*, ^3J = 4,4, 2 H, Fur); 12,63 (*d*, ^3J = 4,5, 2 H, Fur); 13,79 (*d*, ^3J = 4,5, 2 H, Fur); 14,39 (‘*t*’ + *d*, 4 H); 14,70 (*d*, ^3J = 13,3, 4 H); 15,45 (*dd* (überlagert), ^3J = 12,0 2 H); 15,85 (*d*, ^3J = 14,6, 2 H; H–C(15), H–C(19), H–C(14), H–C(30), H–C(2), H–C(11), H–C(11), H–C(16), H–C(5), H–C(21)). FAB-MS: 235 (100, $[M - 2\ CF_3COO]^{2+}$), 472 (10, $[M - 2\ CF_3COO]^+$).

(1Z,3Z,5Z,7(35)Z,8Z,10E,12E,14E,16Z,18Z,20Z,22Z,24Z,26(33)Z,27E,29E,31E)-1,4:7,10:17,20:23,26-Tetraepoxy[30]annulen-34,35-diium-piperchlorat (**5c**·2 $ClO_4^{\ominus}$) *und (2Z,4Z,6Z,8Z,10Z,12E,14E,16E,18Z,20Z,22Z,24Z,26(33)Z,27E,29E,31E)-1,4:7,10:17,20:23,26-Tetraepoxy[31]annulen-32-ium-1-yl Perchlorat* ([**16**]$^+$·$ClO_4^{\ominus}$) *durch Oxidation von* **13a** *mit DDQ*. Eine Lsg. von 14 mg (0,03 mmol) **13a** in 20 ml abs. CH_2Cl_2 wird bei 0° langsam mit einer Lsg. von 16 mg (0,07 mmol) DDQ in 5 ml abs. CH_2Cl_2 versetzt. Nach Zugabe der ersten Tropfen DDQ-Lsg. fällt ein schwarzer Feststoff aus und die Lsg. färbt sich dunkel. Nach beendeter DDQ-Zugabe wird 60 min bei 0° und anschliessend 30 min bei RT. gerührt. Das Gemisch wird eingedampft und der schwarze Rückstand mit MeOH, CH_2Cl_2 und Et_2O gewaschen. Der Feststoff wird in wenig, *ca.* 70° heisser $HClO_4$ aufgenommen, vom unlöslichen Rückstand abgetrennt und durch Zugabe von H_2O als Diperchlorat wieder ausgefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mehrmals mit H_2O, MeOH, CH_2Cl_2 und Aceton gewaschen und getrocknet: 9 mg (*ca.* 30%) **5c**·2 ClO_4^-/**16**·ClO_4^- 1:0,03. Schwarzer Feststoff. Schmp. >320° (Zers). Das Salz ist wenig in CF_3COOH und $MeNO_2$ unter Violettfärbung löslich. In DMSO löst sich wenig unter Blaufärbung. UV/VIS/NIR (CF_3COOH): 324(47100), 346(29700), 413(17600), 549(181000), 609(38800), 643(23300), 896(19300), 908(25400), 934(19000), 945(12600), 1039(19500). IR (KBr): 3120, 3100 (arom. CH); 1410, 1380, 1140, 1120, 1105, 1080 (C–O); 930 (olef. CH disubst. (*E*)); 800. ^{1}H-NMR (400 MHz, CF_3COOD; **5c**): –7,28 (‘*t*’, ^3J = 13,0, 13,6, H–C(15), H–C(31)); –7,14 (*d*, ^3J = 13,9, H–C(11), H–C(27)); –7,07 (‘*t*’, ^3J = 12,7, H–C(13), H–C(29)); 10,68 (*d*, ^3J = 4,5, 2 H, Fur); 10,70 (*d*, ^3J = 4,5, 2 H, Fur); 10,78 (*d*, ^3J = 4,6, 2 H, Fur); 10,97 (*AB*, 2*d*, ^3J = 10,0, H–C(21), H–C(22), H–C(5), H–C(6)); 11,72 (*d*, ^3J = 4,6, 2 H, Fur); 12,34 (*d*, ^3J = 13,4, H–C(16), H–C(32)); 13,24 (‘*t*’, ^3J = 12,8, 13,1, H–C(14), H–C(30)); 13,83 (‘*t*’, ^3J = 13,5, 12,9, H–C(12), H–C(28)). ^{1}H-NMR (400 MHz, CF_3COOD; **16**): 4,42–4,49 (*m* (8 Linien), H–C(12), H–C(15), H–C(28), H–C(31)); 4,65–4,69 (*m* (4 Linien), H–C(13), H–C(14), H–C(29), H–C(30)); 6,61 (*d*, ^3J = 13,7, H–C(11), H–C(16), H–C(27), H–C(32)); 7,34 (*s* (*AB*), H–C(5), H–C(6), H–C(21), H–C(22)); 7,45 (*d*, ^3J = 4,6, H–C(2), H–C(9), H–C(18), H–C(25)); 7,88 (*d*, ^3J = 4,6, H–C(19), H–C(24), H–C(3), H–C(8)). FAB-MS: 472 (100, [*M* – 2 ClO_4]$^+$). Anal. ber. für **5c**·2 ClO_4^-/**16**·ClO_4^- (1:0,03) (mittleres M_r 668,4): C 57,3, H 3,58, Cl 10,4. Anal. ber. für **5c**·2 ClO_4^- ($C_{32}H_{24}Cl_2O_{12}$, 671,3): C 57,3, H 3,57, Cl 10,6; gef. C 56,1, H 3,51, Cl 10,4.

Umsetzung von **5c**·*2 ClO_4^-*/**16**·*ClO_4^- mit Thallium(III)-chlorid*. Eine Lsg./Suspension von 10 mg (*ca.* 0,01 mmol) **5c**·2 ClO_4^-/**16**·ClO_4^- in 25 ml CF_3COOH wird unter N_2 bei 0° in kleinen Portionen mit 40 mg (0,13 mmol) $TlCl_3$ versetzt. Nach 1 h bei 0° und 1 h bei RT. hat sich ein schwarzer Niederschlag abgeschieden, der über eine Glasfritte abfiltriert und mit CF_3COOH und MeOH gewaschen und getrocknet wird: 10 mg (quant.) **5**. Schwarzer Feststoff. Schmp. >320°. Das Produkt ist nur in Aceton und MeCN mit violetter Farbe geringfügig löslich. UV/VIS (MeCN): 413, 549, 896, 934, 945, 1039.

Tetraepoxy[32]annulen **4a** *durch Reduktion von* **5c**·*2 ClO_4^-*/**16**·*ClO_4^- mit* N,N,N′,N′*-Tetramethylethen-1,2-diamin*. Zur Lsg./Suspension von 30 mg (*ca.* 0,045 mmol) **5c**·2 ClO_4^-/**16**·ClO_4^- in 70 ml abs. $MeNO_2$ werden unter N_2 und Lichtausschluss bei 0° 2 Tropfen (*ca.* 0,150 mmol) *N,N,N′,N′*-Tetramethylethen-1,2-diamin zugegeben. Nach 16 h bei RT. wird das Solvens abgezogen, der braune Rückstand wird mit wenig $CHCl_3$ versetzt und von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der erhaltene schwarz-braune Feststoff chromatographiert (neutrales Al_2O_3 (Akt. 1,5), $CHCl_3$/Petrolether (40/60) 1:1). Die vorauslaufende olivgrüne Phase wird isoliert und eingedampft: 14 mg (66%) **4a**. Dunkelroter bis brauner, mikrokristalliner Feststoff. Schmp. >320° (Zers.).

Tetraepoxy[32]annulene **4a** *und* **4b** *durch Reduktion von* **5a**,**a′**,**b**,**c**·*2 ClO_4^- mit* N,N,N′,N′*-Tetramethylethen-1,2-diamin*. Eine Lsg./Suspension von 26 mg (0,037 mmol) **5a**,**a′**,**b**,**c**·2 ClO_4^- in 30 ml abs. $MeNO_2$ wird unter N_2 und Lichtausschluss bei 0° mit 2 Tropfen (*ca.* 0,150 mmol) *N,N,N′,N′*-Tetramethylethen-1,2-diamin versetzt. Nach 10 h bei RT. wird das Solvens abgezogen, der braune Rückstand in wenig $CHCl_3$ aufgenommen und von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der schwarz-braune Feststoff chromatographiert (neutrales Al_2O_3 (Akt. 1.5), $CHCl_3$/Petrolether (40/60) 1:1). Die vorauslaufende olivgrüne Phase wird isoliert und eingedampft: 11 mg (63%) **4a**/**4b** 1:0,6. Dunkelroter bis brauner, mikrokristalliner Feststoff. Schmp. >320° (Zers.).

LITERATURVERZEICHNIS

[1] M. Grosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1107.
[2] B. Franck, G. Knübel, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1203.
[3] G. Märkl, J. Stiegler, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, S. Dove, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 14.
[4] G. Märkl, T. Knott, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 36, 11763.
[5] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 143.

[6] C. Pütz, Dissertation Köln, 1996; s. a. [5].
[7] A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim. (J. Gen. Chem.)* **1949**, *19*, 1179.
[8] L. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Ertel, V. G. Toscano, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 3, 581.
[9] E. Reimann, E. Hargasser, *Arch. Pharm.* **1989**, *322*, 159.
[10] P. Ruggli, *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *92*, 392.
[11] G. Märkl, H. Sauer, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, G. Adolin, H. Nöth, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 121; *ibid., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1151.
[12] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, 'Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie', 4. Auflage, Thieme, Stuttgart-New York, 1991.
[13] J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 17, 3255.
[14] H. Sauer, Dissertation, Universität Regensburg, 1997; s. a. [15].
[15] H. Ogawa, M. Kubo, I. Tabushi, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *5*, 361.
[16] R. Dams, M. Malinowski, I. Westdorp, H. Y. Geise, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 248.
[17] H. Meier, H. Gugel, H. Kolshorn, *Naturforsch.*, *B* **1976**, *31*, 1270.
[18] P. P. Fu, R. G. Harvey, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 4, 317.
[19] H. Günther, 'NMR-spektroskopische Grundlagen', 3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1992.
[20] D. Walker, J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 153 – 195.
[21] P. W. Atkins, 'Physikalische Chemie', 2. Aufl., VCH, Weinheim-New York-Basel-Cambridge-Tokyo, 1996, S. 616 – 621.
[22] L. J. van der Pauw, *Philips' Technische Rundschau* **1958/1959**, *20*, 230.
[23] C. Höfler, C. Rüchardt, *Liebigs Ann.* **1996**, 183 – 188.
[24] R. C. Weast, 'Handbook of Chemistry and Physics', 55. Aufl., CRC Press, Cleveland, Ohio, 1974 – 1975.
[25] G. Märkl, M. Hafner, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, M. Porsch, J. Daub, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 6, 1981.
[26] A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Clark, 'Programm VAMP 5.01', Oxford Molecular Ltd.; J. S. Dewar, E. G. Zoebitsch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, Semiempirische AM 1-Methode, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
[27] J. Stiegler, Dissertation, Universität Regensburg, 1997.
[28] T. Knott, Dissertation, Universität Regensburg, 1997.

Eingegangen am 20. Oktober 1998