

**2. Konfigurations- und konformationsisomere antiaromatische  
[28]Tetraoxaporphyrinoide(4.2.4.2) und aromatische  
[26]Tetraoxaporphyrin(4.2.4.2)-dikationen.  
Eine neue Form molekularer Dynamik in makrocyclischen Systemen**

von Gottfried Märkl\*, Jürgen Stiegler, Peter Kreitmeier, Thomas Burgemeister, Fritz Kastner und Stefan Dove

Institut für Organische Chemie der Universität, D-93040 Regensburg

(12. VIII. 96)

**Configurational and Conformational Isomeric Antiaromatic  
[28]Tetraoxaporphyrinoids(4.2.4.2) and Aromatic [26]Tetraoxaporphyrin(4.2.4.2) Dications.  
A New Type of Molecular Dynamics in Macrocyclic Systems**

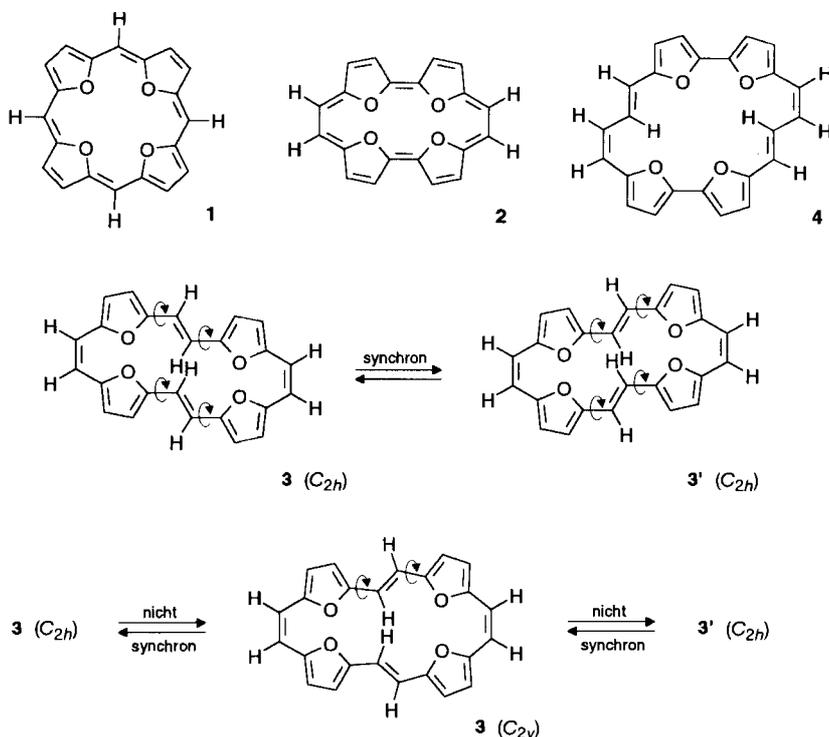
The [28]tetraoxaporphyrinoids(4.2.4.2) **6** are synthesized by cyclizing *Wittig* reaction of (*E,E*)-5,5'-(buta-1,3-diene-1,4-diyl)bis[furan-2-carbaldehyde] (**8**) with (*E,E*)-{(buta-1,3-diene-diyl)bis[(furan-5,2-diyl)methylene]}bis[triphenylphosphonium] dibromide (**9**) and 3,3'-{[(*E*)-ethene-1,2-diyl]bis(furan-5,2-diyl)}bis[(*E*)-prop-2-enal] (**22**) with (*E*)-{(ethene-1,2-diyl)bis[(furan-5,2-diyl)methylene]}bis[triphenylphosphonium] dibromide (**23**). An alternative path to get **6** is the *McMurry* condensation of **8**. Four different configurational isomers of **6** could be isolated and characterized by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. The (*Z,EE,Z,EE*)-isomer **6a** is the first macrocyclic system where the inner and outer protons of the (*E,E*)-dienediyl bridges exchange by rotation around the adjacent single bonds. In the (*Z,EE,E,EE*)-isomer **6b**, the (*E*)-ethenediyl bridge is rotationally active, while in the (*E,ZE,E,EZ*)-isomer **6c** and in the (*E,EZ,E,EZ*)-isomer **6e**, the rotation of both (*E*)-ethenediyl bridges is observed. When in the dynamic systems the rotation of the active (*E*)-double bonds at temperatures  $T < -90^\circ$  is frozen, all configurational isomers of **6** appear to be antiaromatic and paratropic. The oxidation of the [28]tetraoxaporphyrinoids **6c** and **6e** with DDQ yields the aromatic, diatropic [26]tetraoxaporphyrin(4.2.4.2) dications **21e/21e'** both with (*E,EZ,E,EZ*)-configuration but different fixed conformations. (*Z,EE,Z,EE*)-Isomer **6a** is oxidized to give the (*Z,EE,Z,EE*)-dication **21a**, while the oxidation of **6b** yields a mixture of **21a** and **21e/21e'**. The standard formation enthalpies of the obtained and expected [28]tetraoxaporphyrinoids **6** and [26]tetraoxaporphyrin dications **21** have been calculated with the AM1 method, showing good accordance with the experimental results.

**1. Einleitung.** – Mit der Herstellung des (*Z,E,Z,E*)-[24]Tetraoxaporphyrinoids(2.2.2.2) **3** [1] gelang uns jüngst auch der Nachweis, dass **3**, im Gegensatz zum [20]Tetraoxaporphyrinoid(1.1.1.1) **1** [2] und zum [20]Tetraoxaporphyrinoid(2.0.2.0) **2** [3] ein hochdynamisches System ist, bei dem die (*E*)-Doppelbindungen bis  $-80^\circ$  um die benachbarten  $\sigma$ -Bindungen rotieren (die hier verwendete Porphyrinnomenklatur wurde von *B. Frant* eingeführt, s. z. B. B. M. Gogmann, B. Frant, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1107; *ibid. Int. Ed.* **1986**, *25*, 1100).

Das (*Z,E,Z,E*)-[24]Tetraoxaporphyrinoid(2.2.2.2) **3** in der  $C_{2h}$ -Konformation geht bei einer synchronen konrotatorischen Drehung *beider* Doppelbindungen um  $180^\circ$  in sich selbst über ( $3 (C_{2h}) \rightleftharpoons 3' (C_{2h})$ ). Die synchrone disrotatorische Drehung der (*E*)-Ethendiyl-Brücken führt zum gleichen Ergebnis, sie müsste aber wahrscheinlich nach einem Zahnradmechanismus im Sinne eines molekularen Getriebes (molecular gear) verlaufen, wie er von *Iwamura* und *Mislow* (1988) und von *Kamata* (1994) [4] beschrieben wurde. Bei einer nicht

synchronen Rotation der (*E*)-Doppelbindungen würde **3** von der  $C_{2h}$ - in die  $C_{2v}$ -Konformation übergehen. Da hierbei die inneren Perimeterprotonen in eine starke sterische Wechselwirkung geraten, ist die nicht-synchrone Rotation wenig wahrscheinlich (*Schema 1*).

Schema 1

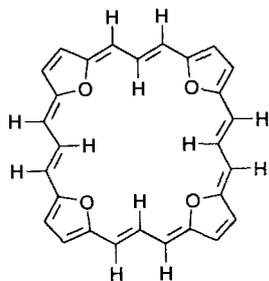


Im Gegensatz zu **3** zeigt das [24]Porphyrinoid(4.0.4.0) **4** keine dynamischen Eigenschaften [5]. Modellbetrachtungen belegen, dass Rotationen um die (*E,Z*)-Butadiendiyl-Brücken aus sterischen Gründen nicht möglich sind, Rotationen ausschliesslich um die (*E*)-Ethendiyl-Einheiten werden ebenfalls nicht beobachtet.

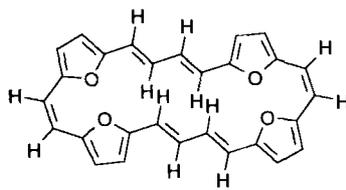
Wir stellten uns nunmehr die Frage, ob es sich bei der Rotationsdynamik von **3** – bei geeigneter Molekülgeometrie – um ein allgemeines Phänomen handelt. Die nächsthöheren Homologen von **3** und **4** sind die [28]Porphyrinoide. Das [28]Tetraoxaporphyrinoid(3.3.3.3) **5** ist nicht bekannt, während das zu **5** gehörige [26]Tetraoxaporphyrin(3.3.3.3)-dikation bereits 1993 von *E. Vogel* und Mitarbeitern [2] beschrieben wurde. Modellbetrachtungen lassen erwarten, dass **5** nicht rotationsaktiv ist.

Von dem zu **3** höheren homologen (*Z,EE,Z,EE*)'-[28]Tetraoxaporphyrinoid(4.2.4.2) **6** sind dynamische Eigenschaften zu erwarten, während das zu **4** höhere Homologe **7** wiederum rotationsinaktiv ist [26]. Wir beschreiben hier Synthese und Eigenschaften von **6**.

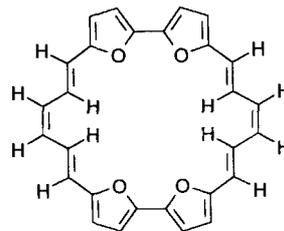
<sup>1)</sup> Um eine eindeutige Definition der (*E,Z*)-Isomerie von **6** bzw. **21** zu gewährleisten, werden Kommata nur dann gesetzt, wenn die Doppelbindungsabfolge durch Furan-Einheiten unterbrochen wird.



5 (3.3.3.3)



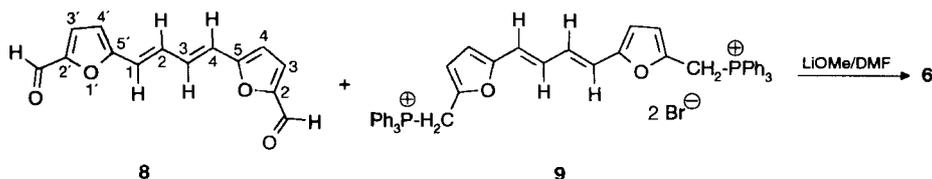
6 (Z,EE,Z,EE) (4.2.4.2)



7 (EZE,EZE) (6.0.6.0)

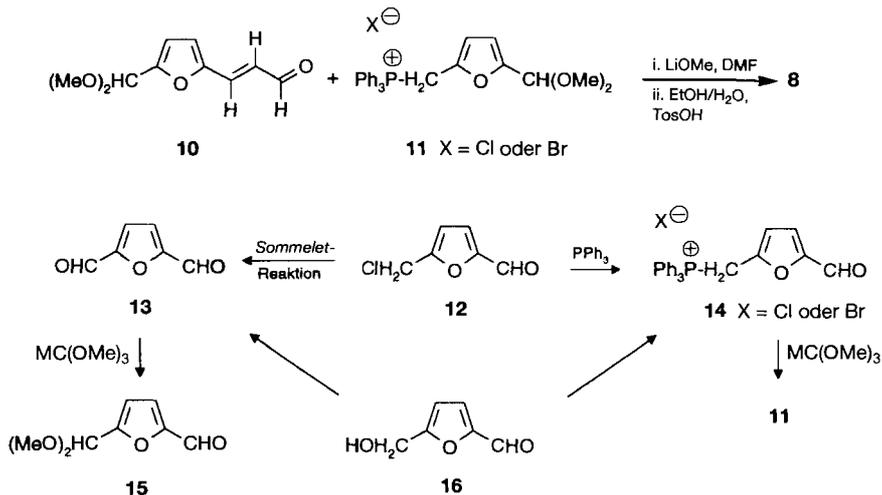
**2. Ergebnisse.** – 2.1. *Synthese der (Z,EE,Z,EE)- und (Z,EE,E,EE)-[28]Tetraoxaphyrinoide (4.2.4.2) 6a bzw. 6b durch cyclisierende Bis-Wittig-Reaktion.* Eine Strategie für die Synthese von **6** ist die cyclisierende *Bis-Wittig-Reaktion* von (*E,E*)-5,5'-(Buta-1,3-dien-1,4-diyl)bis[furan-2-carbaldehyd] (**8**) mit dem Bis-phosphonium-Salz **9** gemäss *Schema 2*.

Schema 2



*Ogawa et al.* [6] beschrieben die Synthese von **8** durch *Wittig-Reaktion* von 3-[5-(Dimethoxymethyl)-2-furyl]prop-2-enal (**10**) mit dem aus dem Phosphonium-chlorid **11** erhältlichen Ylid, jedoch ohne nähere experimentelle Angaben (*Schema 3*). Sie gingen aus

Schema 3

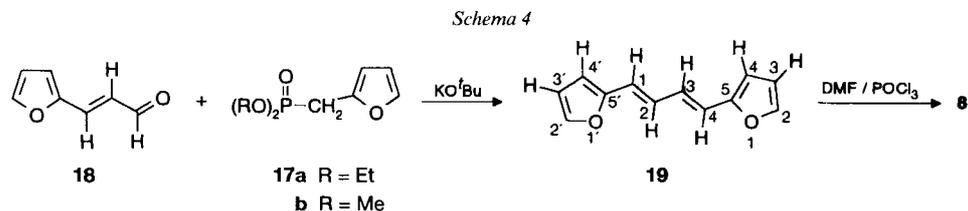


von dem aus Saccharose erhältlichen 5-(Chloromethyl)furan-2-carbaldehyd (**12**) [7], das zum Furan-2,5-dicarbaldehyd (**13**) oxidiert [8] bzw. mit Triphenylphosphin in das Phosphonium-chlorid **14** überführt wurde [9] (*Schema 3*). Die Acetalisierung von **13** zum Monoacetal **15** [10] und von **14** zu **11** [9] gelang mit Orthoameisensäure-methylester. Die Homologisierung von **15** zum vinylogenen Aldehyd **10** durch Aldolkondensation von **15** mit Acetaldehyd wurde – wiederum ohne nähere Angaben – ebenfalls bereits von *Ogawa et al.* [6] beschrieben.

Wir gingen bei der Synthese von **8** (*Methode 1*) von dem technisch aus Fructose erhältlichen 5-(Hydroxymethyl)furan-2-carbaldehyd (**16**) [11] aus, das mit BaMnO<sub>4</sub> in guten Ausbeuten zu **13** oxidiert und mit Ph<sub>3</sub>P·HBr direkt in das Phosphonium-bromid **14** überführt wurde (*Schema 3*). Die Monoacetalisierung des Dialdehyds **13** zu **15** wurde gründlich untersucht. Da sich **15** weder von nicht umgesetztem Dialdehyd **13** noch von gebildetem Bis-acetal destillativ abtrennen liess, wurde die Umsetzung von **13** mit einem geringen Überschuss Orthoameisensäure-ester durchgeführt, da das Bis-acetal bei der weiteren Umsetzung nicht stört. Die von *Ogawa* publizierte Aldolkondensation von **15** mit Acetaldehyd war nicht nachvollziehbar. Nachdem auch die Umsetzung von **15** mit (Triphenylphosphoranyliden)acetaldehyd [12] unbefriedigend war, setzten wir das für gezielte Aldolreaktionen in die Literatur eingeführte *N*-(*tert*-Butyl)-2,2-bis(trimethylsilyl)ethan-1-imin [13] ((Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH–CH=N-*t*Bu) mit **15** und ZnBr<sub>2</sub> als *Lewis*-Säure um und erhielten **10** in 71% Ausbeute.

Bei der *Wittig*-Olefinierung von **10** mit dem aus **11** (X = Cl) und LiOMe in DMF gebildeten Ylid erhielten *Ogawa et al.* ein (1:1)-Isomerenmisch aus dem (*E,E*)-Dialdehyd **8** (Schmp. 176–177°) und dem (*E,Z*)-Dialdehyd (Schmp. 100–102°). Die von uns durchgeführte Umsetzung von **10** und **11** (X = Br) in abs. DMF mit LiOMe bei 90° (Reaktionszeit 12 h) lieferte nach der Hydrolyse und Chromatographie (bas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AcOEt/Petrolether 1:2) ausschliesslich den (*E,E*)-Dialdehyd **8** in 75% Ausbeute (Schmp. 173–175°; aus Nitromethan) in Form roter bis violetter Nadeln. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **8** ist nur mit der (*E,E*)-Konfiguration des Butadien-Systems vereinbar. Die Zuordnung der Signale der Furan-Protonen wie des *AA'**BB'*-Systems erfolgte mit Hilfe von NOE-Differenzspektren.

In einer einfacheren und effizienteren Synthese von **8** (*Methode 2*) wurde 2-(Bromomethyl)furan<sup>2)</sup> [14] durch Umsetzung mit Triethyl- oder Trimethyl-phosphit nach *Michaelis-Arbusow* in den Phosphonsäure-ester **17** überführt, der mit dem aus Furan-2-carbaldehyd durch Aldolkondensation mit Acetaldehyd zugänglichen 3-(2-Furyl)prop-2-enal (**18**) [15] nach der *Wittig-Horner*-Variante mit KO<sup>*t*</sup>Bu zum (1,3-Butadien-1,4-diyl)bisfuran (**19**) umgesetzt wurde (*Schema 4*). Durch *Vilsmeier*-Formylierung

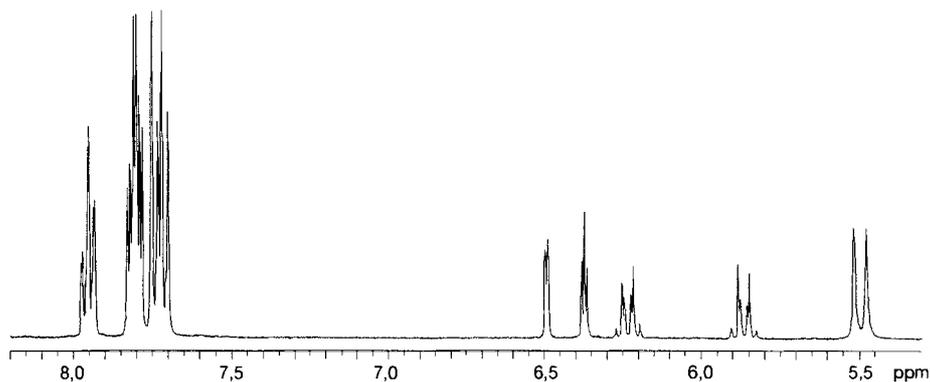
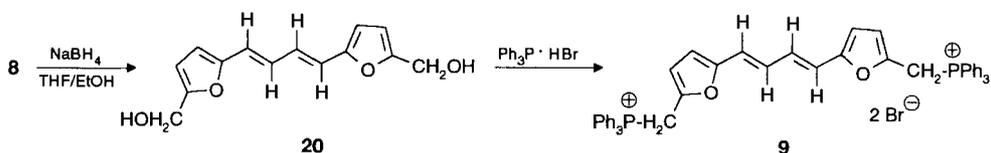


<sup>2)</sup> In Abänderung zur Originalvorschrift wurde abs. Toluol statt abs. Et<sub>2</sub>O verwendet, da die weitere Umsetzung in Et<sub>2</sub>O-Lösung erfolglos verlief.

wurde hieraus direkt der Dialdehyd **8** in 88% Ausbeute mit hoher Reinheit erhalten. Das Bis-furan **19** (hellgelbes Pulver; Ausbeute 89% aus **17a** bzw. 70% aus **17b**) liegt nach den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten – wie **8** – ebenfalls in der (*E,E*)-Konfiguration vor.

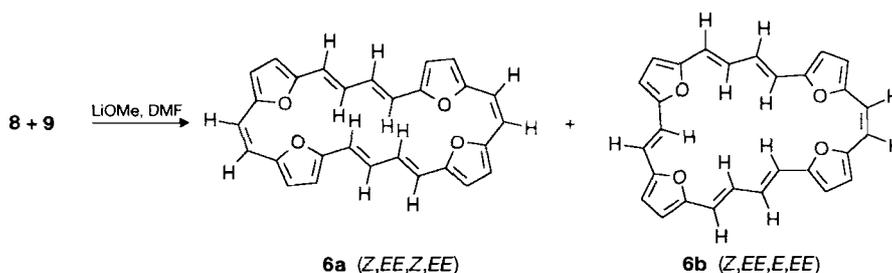
Zur Herstellung des Bis-phosphonium-Salzes **9** wurde der Dialdehyd **8** zunächst mit  $\text{NaBH}_4$  zum Dimethanol **20** reduziert (99%; 250-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: (*E,E*)-Konfiguration) (Schema 5). Durch Umsetzung von **20** mit  $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{HBr}$  [16] wurde das Bis-phosphonium-Salz **9** erhalten, dessen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (1s bei 21,34 ppm) die Äquivalenz der Phosphonium-P-Atome und dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die (*E,E*)-Konfiguration bestätigt (Fig. 1; Daten im *Exper. Teil*).

Schema 5

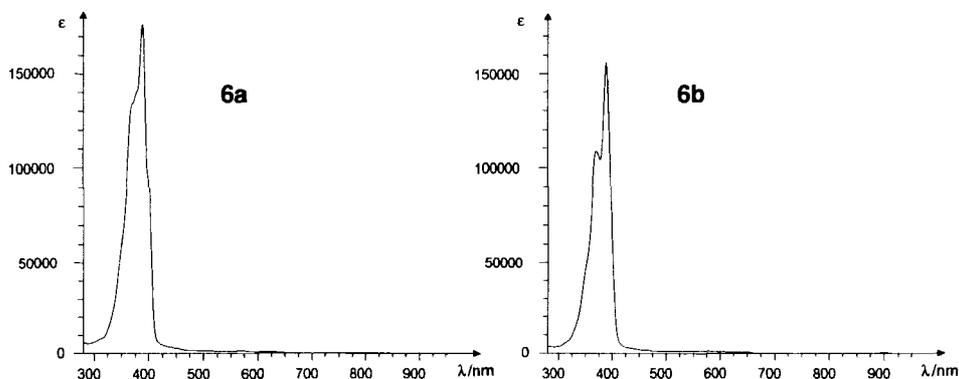
Fig. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $(\text{D}_6)$ DMSO) von **9**

Zur Durchführung der *Wittig*-Olefinierung von **8** mit dem aus **9** erhältlichen Ylid wurde zur Lösung der Edukte in abs. DMF bei  $75^\circ$  innerhalb von 20 h unter Rühren eine frisch bereitete Lösung von  $\text{LiOMe}$  in  $\text{MeOH}$  getropft und noch 2 h bei  $75^\circ$  gerührt. Die niedrige Temperatur während der Umsetzung verhinderte eine thermisch induzierte Isomerisierung der Eduktkonfigurationen. Aus dem dunkelroten Produkt liess sich durch Chromatographie (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) das Triphenylphosphin-oxid quantitativ abtrennen und das rohe Porphyrinoid **6** (am schnellsten laufende Zone) in 8% Ausbeute isolieren. Das Massenspektrum des Rohprodukts zeigt neben dem Molekularion von **6** ( $m/z$  420, 100%) dasjenige des entsprechenden Tetrameren ( $m/z$  840, 5%). Chromatographie des rohen **6** an neutralem Aluminiumoxid (Akt. I–II,  $\text{CHCl}_3/\text{Petrolether}$  (40–60) 1:1 (v/v)) ergab zwei violette, metallisch glänzende, mikrokristalline Produkte im Mengenverhältnis 2:3, bei denen es sich nach den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. unten) um das (*Z,EE,Z,EE*) und (*Z,EE,E,EE*)-[28]Tetraoxaphyrinoid (4.2.4.2) **6a** bzw. **6b** handelt.

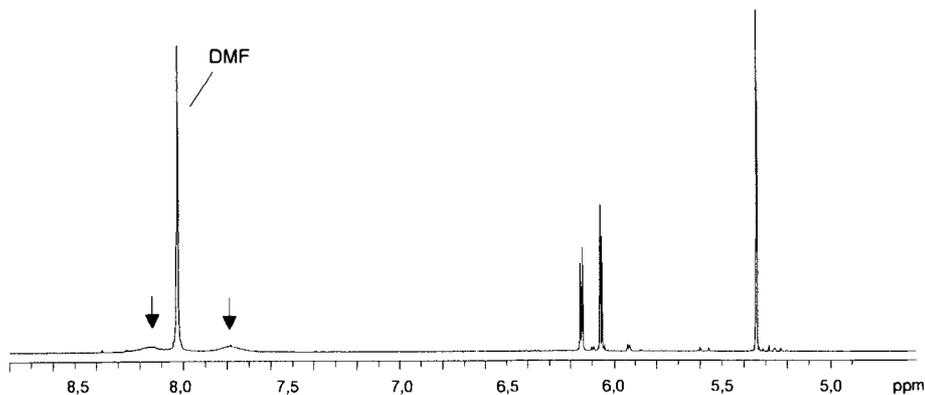
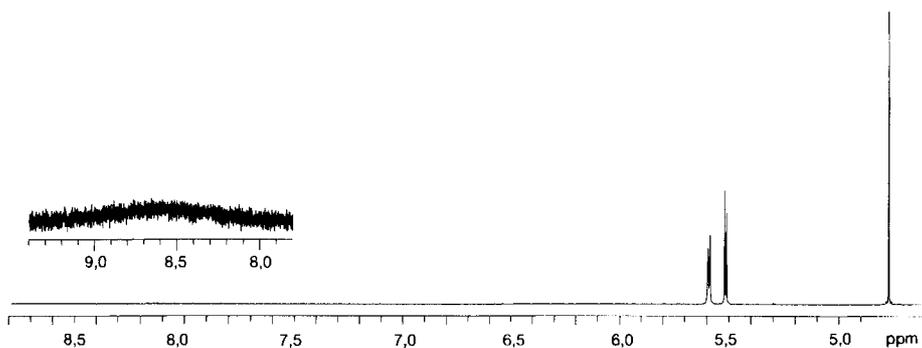
Schema 6



Die Konfiguration von **6a** und **6b** bestätigt, dass die (*E,E*)-Konfiguration in den Edukten **8** und **9** unter den Reaktionsbedingungen erhalten blieb. Man kann annehmen, dass die beim ersten *Wittig*-Reaktionsschritt gebildete Doppelbindung zu einem (*E/Z*)-Gemisch führt, während bei der folgenden Ring-schliessenden *Wittig*-Reaktion, wohl aus Ringspannungsgründen, nur noch die (*Z*)-Doppelbindung möglich ist. Dass die Bildung des (all-*E*)-Isomeren von **6** aus energetischen Gründen nicht zu erwarten ist, bestätigen semiempirische Rechnungen (s. Kap. 2.8). Die Massenspektren von **6a** und **6b** (DCI MS (Ni, NH<sub>3</sub>). *M*<sup>+</sup> bei *m/z* 420) bestätigen die Summenformeln, die UV/VIS-Spektren (Fig. 2) sind annähernd identisch, wobei die starken Banden im nahen UV-Bereich die Porphyrinoid-Strukturen untermauern. Im Bereich von 500 bis 700 nm sind mehrere Banden ( $\epsilon \leq 2100$ ) als Schultern auf der Endabsorption der starken Banden zu erahnen, die sich auch bei höheren Konzentrationen nicht als Absorptionsmaxima absetzen. Die Absorptionen bei 500–700 nm erklären die tiefe Farbe von **6a** und **6b** im festen Zustand.

Fig. 2. UV/VIS-Spektren (CHCl<sub>3</sub>) von **6a** und **6b**

2.2. <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen zur Moleküldynamik der [28]Tetraoxaporphyrinoide(4.2.4.2) **6a** und **6b**. 2.2.1. (*Z,EE,Z,EE*)-[28]Tetraoxaporphyrinoid(4.2.4.2) **6a**. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ((D<sub>7</sub>)DMF) von **6a** bei 21° (Fig. 3, Tab. 1) ist dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ((D<sub>8</sub>)THF) von (*Z,E,Z,E*)-[24]Tetraoxaporphyrinoid(2.2.2.2) **3** (Fig. 4) [1] bei Raumtemperatur sehr ähnlich, der einzige Unterschied besteht darin, dass bei **6a** zwei breite Signale im Bereich von 8 ppm zu beobachten sind.

Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $(\text{D}_7)$ DMF,  $21^\circ$ ) von **6a**Fig. 4.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $(\text{D}_8)$ THF,  $21^\circ$ ) von **3** [1]Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (400 MHz,  $(\text{D}_7)$ DMF,  $21^\circ$ ) von **6a**. Willkürliche Numerierung (s. Fig. 5).

$\delta$ [ppm]	Multiplizität	Intensität	Zuordnung	$^3J$ [Hz]
8,15	<i>m</i> (br.)	4 H	H-C(7), H-C(8), H-C(9), H-C(10),	-
7,79	<i>m</i> (br.)	4 H	H-C(21), H-C(22), H-C(23), H-C(24)	-
6,15	<i>d</i>	4 H	H-C(5), H-C(12), H-C(19), H-C(26)	$J(5,4) = 3,5$
6,06	<i>d</i>	4 H	H-C(4), H-C(13), H-C(18), H-C(27)	$J(4,5) = 3,5$
5,34	<i>s</i>	4 H	H-C(1), H-C(2), H-C(15), H-C(16)	-

Bei höheren Temperaturen ( $T > 100^\circ$ ) werden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6a** an Stelle der für ein statisches Molekül erwarteten 10 nur 5 Resonanzsignale beobachtet (Fig. 5). Die Erklärung für dieses Phänomen liegt in der schnellen Rotation der  $\text{C}_4$ -Diendiyl-Brücken um die Einfachbindungen an den Furan-Ringen. Diese Moleküldynamik bewirkt formal eine Symmetrieerhöhung von  $\text{C}_{2h}$  bzw.  $\text{C}_{2v}$  nach  $\text{D}_{2h}$ . Bei  $120^\circ$  wird das dem Dialdehyd **8** und dem Bis-phosphonium-Salz **9** entsprechende  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem für die Diendiyl-Brücken beobachtet (der Tieffeldteil des  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Systems wird vom DMF-Signal partiell verdeckt). Bei Temperaturerniedrigung verschwindet das Aufspaltungsmuster der  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Signale allmählich, bis bei  $21^\circ$  nur noch zwei breite Signale beobach-

tet werden. Bei  $-10^\circ$  gehen die Signale des  $AA'BB'$ -Systems im Grundrauschen unter, bei  $-30^\circ$  zeigt das Furan-Signal bei 6,20 ppm keine Aufspaltung mehr, bei  $-50^\circ$  beginnt auch das Furan-Signal bei 6,10 ppm zu koaleszieren. Ab  $-50^\circ$  beginnt die Rotation der Diendiyl-Brücken einzufrieren, die Signale der inneren Perimeterprotonen bei 10–11 ppm zeichnen sich ab, zwischen 5 und 6 ppm (äussere Perimeterprotonen) bilden sich ebenfalls neue Signale aus. Die Entstehung neuer Signale kann grundsätzlich auf die beiden Konformationsisomere von **6a** mit  $C_{2h}$ - bzw.  $C_{2v}$ -Symmetrie zurückgeführt werden. Die Auswertung semiempirischer Berechnungen wie auch das Ergebnis der Oxidation zum Dikation **21a** (s. unten) machen das Vorliegen von  $C_{2h}$ -symmetrischem **6a** bei ausreichend tiefen Temperaturen wahrscheinlich. Hierfür spricht auch das Spektrum von **6a** in  $(D_8)$ THF bei  $-100^\circ$ , in dem je ein  $dd$  (10,71 ppm, 5,44 ppm) und ein  $d$  (*trans*-Kopplung; 10,28 ppm, 5,48 ppm) im Hoch- und im Tieffeldbereich anstatt der bei höheren Temperaturen für die Diendiyl-Brücken (Fig. 5) zu beobachtenden  $AA'BB'$ -Systeme auftreten. Erst wenn die Rotation der Diendiyl-Brücken eingefroren ist, ist mit der Planarität des Systems die Voraussetzung für das Auftreten von Antiaromatizität und Paratropie in **6a** gegeben. Da die äusseren Perimeterprotonen in **6a** trotz der Rotation der Diendiyl-Brücken eine deutliche Hochfeldverschiebung aufweisen, müssen wir davon ausgehen, dass **6a** im Mittel eine eher planare Struktur einnimmt, wodurch der Ringstrom aufrecht erhalten wird.

Wie einleitend bereits für die Dynamik des  $(Z,E,Z,E)$ -[24]Tetraoxaporphyrinoids(2.2.2.2) **3** diskutiert wurde, müssen folgende Rotationsprozesse in Betracht gezogen werden: 1. Bei einer *konrotatorischen*, synchronen Rotation der  $(E,E)$ -Diendiyl-Brücken geht  $C_{2h}$ -symmetrisches **6a** in sich selbst über (**6a'**,  $C_{2h}$ ; s. Schema 7). Die *disrotatorische* synchrone Rotation führt zum gleichen Ergebnis, diese Rotation müsste

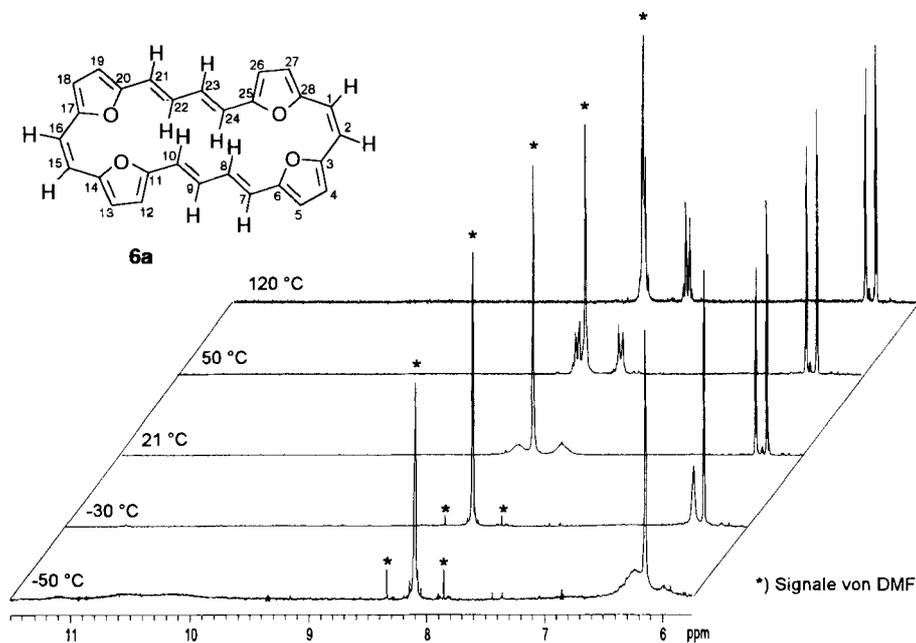
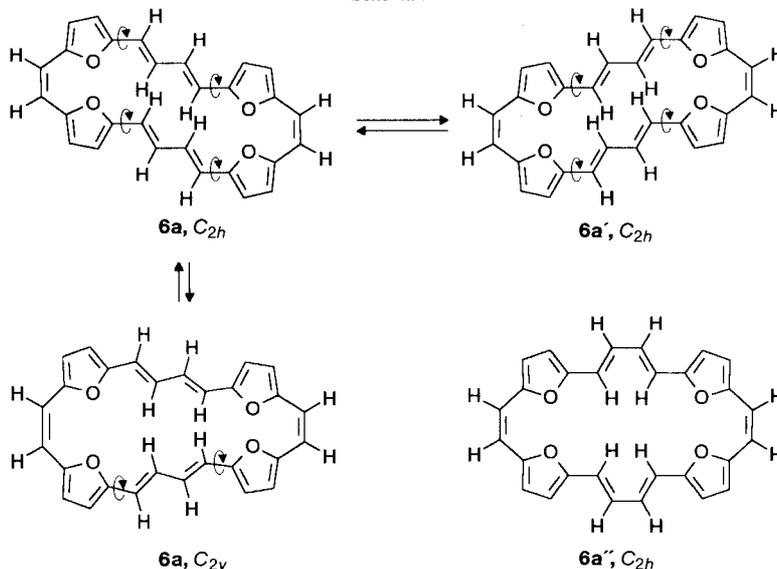


Fig. 5.  $^1H$ -NMR-Teilspektren (400 MHz,  $(D_7)$ DMF) von **6a** bei  $-50$ ,  $-30$ ,  $+21$ ,  $+50$  und  $+120^\circ$

wegen der sterischen Wechselwirkung der inneren Perimeterprotonen wiederum – wie bei **3** – nach einem Zahnradmechanismus (molecular gear) [4] erfolgen. 2. Die nichtsynchrone Rotation führt durch Drehung nur einer  $C_4$ -Brücke von der  $C_{2h}$  zur  $C_{2v}$ -Konformation, die anschliessende Rotation der zweiten  $C_4$ -Brücke liefert **6a** in der  $C_{2h}$ -Konformation zurück (Schema 7). Für das Auftreten einer (*Z*, *s-cis-EE*, *Z*, *s-cis-EE*)-Konformation **6a''** gibt es keine Hinweise, hier müsste es zu starken sterischen Wechselwirkungen der vier inneren Perimeterprotonen kommen.

Schema 7



Semiempirisch berechnete Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_f^{AM1}$  (s. unten) machen es wahrscheinlich, dass die molekulare Dynamik von **6a** über synchrone Rotationsprozesse verläuft, da dann ein Durchlaufen der energiereichen  $C_{2v}$ -Konformation von **6a** vermieden wird. Hochtemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Messungen schliessen eine Drehung um die mittleren Einfachbindungen (*s-trans*) der Diendiyl-Brücken und damit die Rotation einzelner (*E*)-Ethendiyl-Glieder aus.

Die Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **6a** beweist die hohe Moleküldynamik dieses Systems und bestätigt damit, dass es sich bei der Rotation von (*E*)-Ethendiyl im (*Z*, *E*, *Z*, *E*)-[24]Tetraoxaporphyrinoid(2.2.2.2) [1] und – wie hier erstmals gezeigt – von (*E*, *E*)-Butadiendiyl-Brücken in sterisch prädestinierten makrocyclischen Systemen<sup>3)</sup> um ein allgemeines Phänomen handelt.

<sup>3)</sup> Das bei  $-59,5^\circ$  aromatische, diamagnetische [18]Annulen [17] ist bei höheren Temperaturen ebenfalls rotationsaktiv. Durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie in Funktion der Temperatur konnten *Oth et al.* [18] zeigen, dass die (*E*)-Doppelbindungen ebenfalls um die benachbarten  $\sigma$ -Bindungen rotieren. Für das [abc]-annelierte [18]Annulen (*5E,13E,21E*)-1,23:7,9:15,17-Triethenotribenzo[*a,g,m*]cyclooctadecen, in dem sechs Doppelbindungen des [18]Annulens drei Naphthalin-Einheiten zugehören [19], sind nach Kraftfeldrechnungen (MMX: Serena, PC M Version 4) zwar konsekutive Rotationen um die (*E*)-Doppelbindungen möglich ( $\Delta H^\ddagger \approx 7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen belegen aber eine Konformation mit  $C_{3h}$ -Symmetrie, in der die (*E*)-Doppelbindungen in einem Torsionswinkel von  $\theta = 33^\circ$  aus der Ebene herausgedreht sind, so dass sich ein diamagnetischer Ringstrom nicht ausbilden kann. Hier sind nur drei aromatische Inseln durch drei olefinische Doppelbindungen mit (*E*)-Konfiguration verknüpft.

2.2.2. (*Z*,*EE*,*E*,*EE*)-[28]Tetraoxaporphyrinoid(4.2.4.2) **6b**. Fig. 6 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $(\text{D}_7)$ /DMF) von **6b** bei  $100^\circ$  mit zehn Signalgruppen. Das bei  $21^\circ$  stark verbreiterte *s* bei 7,99 ppm (2 H) weist auch hier auf Koaleszenzeffekte hin, die auf die (*E*)-Ethendiyl-Brücke zurückzuführen sind (Fig. 7). Bei  $100^\circ$  erfolgt der Austausch der chemischen Umgebung der beiden H-Atome der (*E*)-konfigurierten Ethendiyl-Brücke sehr schnell im Rahmen der NMR-Zeitskala, so dass nur ein gemittelt Signal in Form eines scharfen *s* bei 8,00 ppm, auftritt. Zwei senkrecht aufeinander stehende Spiegelebenen entlang der Längsachse des Moleküls ( $C_{2v}$ -Symmetrie) führen zu zehn scharfen Resonanzgruppen.

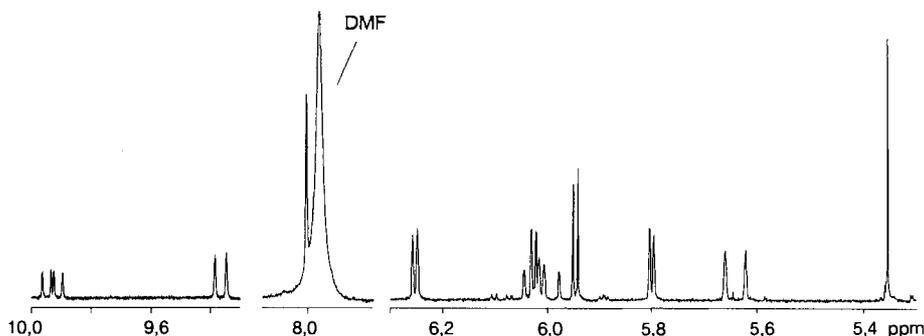


Fig. 6.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $(\text{D}_7)$ DMF) von **6b** bei  $+100^\circ$

Die Koaleszenzphänomene waren Veranlassung für die Aufnahme von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) bei verschiedenen Temperaturen (s. Fig. 7). Gegenüber dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $100^\circ$  zeigt das Spektrum bei  $21^\circ$  (s. auch Tab. 2) eine Abnahme der Signalschärfe des *s* bei 7,99 ppm, das schliesslich bei  $-20^\circ$  vollständig verschwunden ist. Die den inneren Perimeterprotonen zugehörigen Signalgruppen im Bereich von 10 ppm koaleszieren bei  $-60^\circ$ . Bei  $-90^\circ$  ist die Rotationsdynamik von **6b** eingefroren, das Molekül besitzt statische  $C_s$ -Symmetrie. Die bei  $-90^\circ$  neu auftretenden *d* bei 10,82 ppm (H–C(16)) sowie 5,53 ppm (H–C(15)) weisen eine Kopplungskonstante von je 16,7 Hz auf und sind dem inneren und dem äusseren Perimeterproton der fixierten (*E*)-Ethendiyl-Brücke zuzuordnen. Das bei Raumtemperatur vorliegende *d* bei 9,38 ppm (H–C(9), H–C(22)) und das *dd* bei 10,01 ppm (H–C(7), H–C(24)) spalten aufgrund der durch H–C(16) veränderten chemischen Umgebung in je zwei gleichartige Signale bei 10,36 bzw. 10,32 ppm (H–C(9), H–C(22)) und bei 10,50 bzw. 10,34 ppm (H–C(7), H–C(24)) auf.

Durch NOE-Differenzspektroskopie kann gezeigt werden, dass **6b** in der  $C_{2v}$ -Struktur vorliegt. Die punktsymmetrische Anordnung der Diendiyl-Brücken würde ein komplexeres Spektrum erwarten lassen. Wegen der gegenüber **6a** deutlich besseren Löslichkeit von **6b** war auch die Aufnahme von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren möglich. Wie zu erwarten, beobachtet man im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zehn Signale tertiärer C-Atome sowie vier Signale quartärer C-Atome. Das *s* von C(15) und (16) ist aufgrund deren Koaleszenz nur schwach ausgeprägt. Unter Zuhilfenahme von  $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ -Korrelationspektren gelingt die Zuordnung der Signale der tertiären, nicht jedoch der quartären C-Atome.

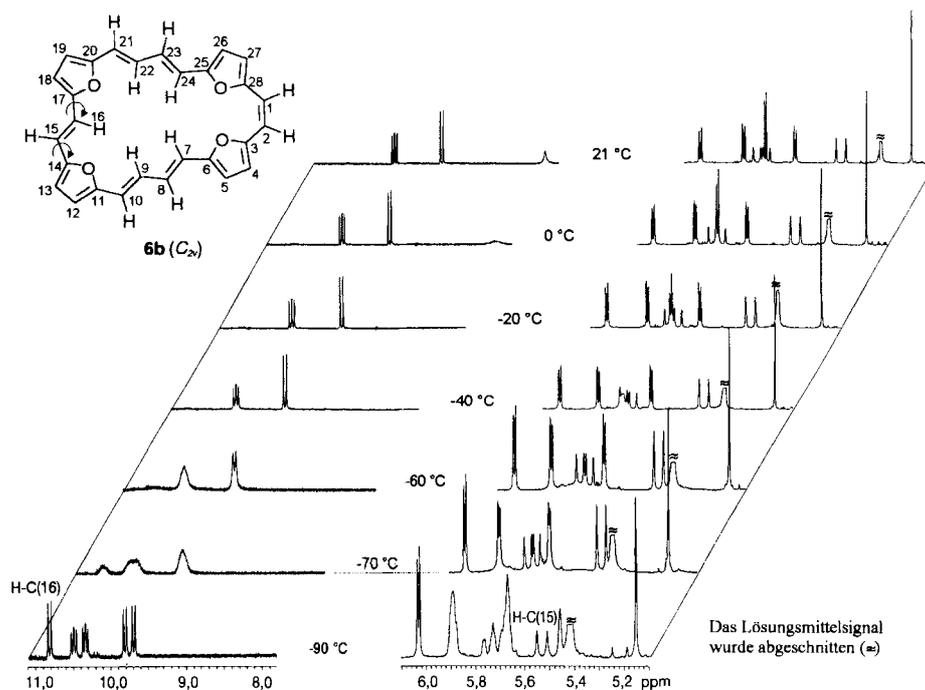


Fig. 7.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von **6b** bei  $-90$ ,  $-70$ ,  $-60$ ,  $-40$ ,  $-20$ ,  $0$  und  $+21^\circ$ . Willkürliche Numerierung von **6b**.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $21^\circ$ ) von **6b**. Willkürliche Numerierung (s. Fig. 7).

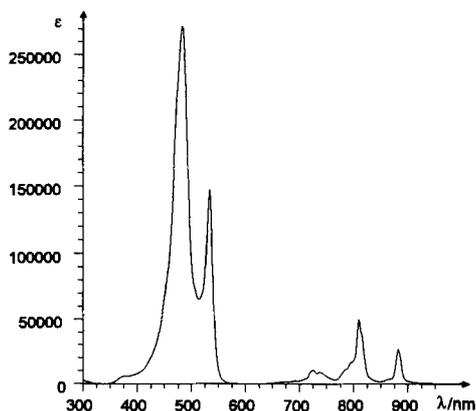
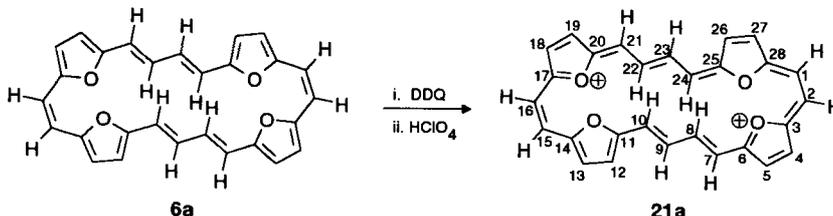
$\delta$ [ppm]	Multiplizität	Intensität	Zuordnung	$^3J$ [Hz]
10,01	<i>dd</i>	2 H	H-C(9), H-C(22)	$J(9,10) = 15,5$ , $J(9,8) = 12,0$
9,38	<i>d</i>	2 H	H-C(7), H-C(24)	$J(7,8) = 5,5$
7,99	<i>s</i> (br.)	2 H	H-C(15), H-C(16)	–
6,04	<i>d</i>	2 H	H-C(5), H-C(26)	$J(5,4) = 3,6$
5,87	<i>d</i>	2 H	H-C(4), H-C(27)	$J(4,5) = 3,6$
5,79	<i>dd</i>	2 H	H-C(8), H-C(23)	$J(8,7) = 15,5$ , $J(8,9) = 12,0$
5,78	<i>d</i>	2 H	H-C(13), H-C(18)	$J(13,12) = 3,4$
5,66	<i>d</i>	2 H	H-C(12), H-C(19)	$J(12,13) = 3,4$
5,48	<i>d</i>	2 H	H-C(10), H-C(21)	$J(10,9) = 15,5$
5,20	<i>s</i>	2 H	H-C(1), H-C(2)	–

2.3. Oxidation der [28]Tetraoxaporphyrinoide (4.2.4.2) **6a** und **6b** zu den [26]Tetraoxaporphyrin(4.2.4.2)-dikationen **21**<sup>4)</sup>. Die Oxidation von **6a** wurde mit DDQ (4,5-Dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dien-1,2-dicarbonitril) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-70^\circ$  durchgeführt (Schema 8). Das erhaltene schwarzgrüne Salz wurde mit  $\text{HClO}_4$  in das Bisperchlorat überführt (Ausbeute 70%). Dessen spektroskopische Daten zeigen, dass

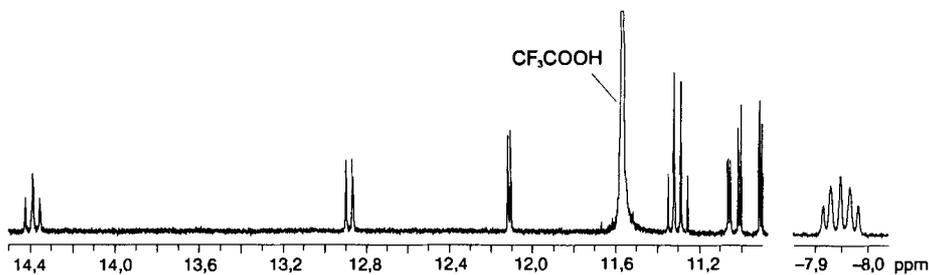
<sup>4)</sup> Bei den Porphyrin-Dikationen **21** beziehen sich die Konfigurationsbezeichnungen (*E*) und (*Z*) auf die gleichen Bindungen wie in den porphyrinoiden Vorstufen **6**.

die Oxidation von **6a** ohne Konfigurationsänderung zum (*Z-s-trans-EE,Z-s-trans-EE*)-[26]Tetraoxaporphirinoid-dikation **21a** erfolgt (*Schema 8*). Im UV/VIS-Spektrum von **21a** (*Fig. 8*) sind mit den starken *Soret*-Banden bei 483 (272 400) und 533 nm (147 500) sowie den langwelligen *Q*-Banden die typischen Merkmale eines Porphyrin-Systems vorhanden. Die Struktur von **21a** wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt (s. *Fig. 9* und *Tab. 3*).

*Schema 8*



*Fig. 8. UV/VIS-Spektrum (CF<sub>3</sub>COOH) von 21a*



*Fig. 9. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, CF<sub>3</sub>COOH) von 21a*

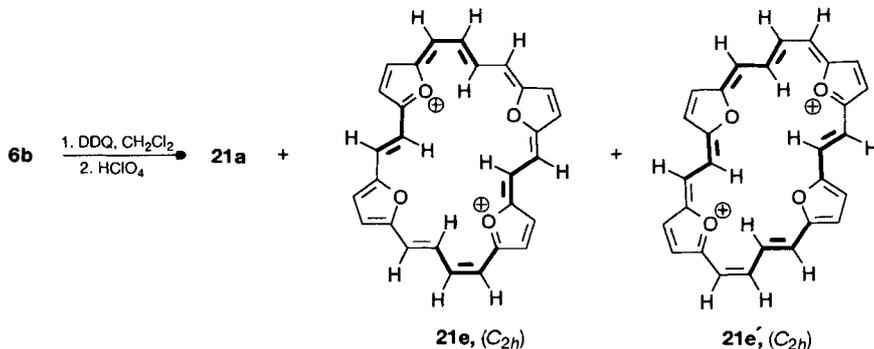
Tab. 3.  $^1\text{H-NMR-Daten}$  (400 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOD}$ ,  $21^\circ$ ) von **21a**. Willkürliche Numerierung (s. *Schema 8*).

$\delta$ [ppm]	Multiplizität	Intensität	Zuordnung	$^3J$ [Hz]
14,39	$t (= dd)$	2 H	H-C(9), H-C(23)	$J(9,8) = 13,6$ $J(9,10) = 13,6$
12,90	$d$	2 H	H-C(7), H-C(21)	$J(7,8) = 13,5$
12,13	$d$	2 H	H-C(12), H-C(26)	$J(12,13) = 4,6$
11,32	$dd$	4 H	H-C(1), H-C(2), H-C(15), H-C(16)	$J(15,16) = 11,8$
11,08	$d$	2 H	H-C(13), H-C(27)	$J(13,12) = 4,6$
11,03	$d$	2 H	H-C(5), H-C(19)	$J(5,4) = 4,5$
10,93	$d$	2 H	H-C(4), H-C(18)	$J(4,5) = 4,5$
-7,95	$d$	2 H	H-C(10), H-C(24)	$J(10,9) = 13,6$
-7,95	$t (= dd)$	2 H	H-C(8), H-C(22)	$J(8,9) = 13,6$ $J(8,7) = 13,5$

Durch den Übergang des paratropen, antiaromatischen [28]Porphyrinoids **6a** in das diatrophe, aromatische [26]Porphyrin-dikation **21a** werden die äusseren Perimeterprotonen von 5,4–6,1 zu 10,9–14,4 ppm zu tiefem Feld, die Protonen der äquilibrierenden Butadiendiyl-Brücken von ca. 8 ppm zu -7,95 ppm drastisch hochfeldverschoben ( $\Delta\delta = 16$  ppm). Aus dem  $^1\text{H}$ -Korrelationsspektrum von **21a** wird ersichtlich, dass sich die Signale bei 14,39 und bei -7,95 ppm durch Kopplung untereinander und mit den Signalen bei -7,95 ppm und 12,90 ppm zu 't' aufspalten. Sowohl die  $d$  wie die 't' weisen die für *trans*-angeordnete Olefinprotonen in aromatischen Systemen charakteristischen Kopplungskonstanten ( $J \approx 13$ –14 Hz) auf, wodurch die (*E,E*)-Konfiguration der Diendiyl-Brücken gesichert ist. Die in **21a** fixierte *s-trans*-Konformation führt zu den beobachteten 10 Resonanzgruppen, bei der *s-cis*-Konformation dürften nur 5 Resonanzgruppen auftreten. Das *AB*-System mit dem Schwerpunkt bei 11,32 ppm ( $J = 11,8$  Hz) ist den *cis*-ständigen Protonen der Ethendiyl-Brücken zuzuordnen; ein *AB*-System ist hier nur für eine  $C_{2h}$ - nicht aber für eine  $C_{2v}$ -Konformation zu erwarten.

Die Umsetzung des Porphyrinoids **6b** mit DDQ in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-70^\circ$  lieferte nach der Umwandlung in das Bis-perchlorat ebenfalls ein grüneschwarzes mikrokristallines Produkt. Die Auswertung dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ ) führte zu dem überraschenden Ergebnis, dass sich aus dem konfigurationell einheitlichen (*Z,EE,E,EE*)-[28]Tetraoxaporphyrinoid **6b** ein (2:1:1)-Gemisch aus drei Dikationen bildete, nämlich **21a** und die (*E,EZ,E,EZ*)-[26]Tetraoxaporphyrin(4.2.4.2)-dikationen **21e** mit  $C_{2h}$ - bzw. **21e'** ebenfalls mit  $C_{2h}$ -Symmetrie (s. *Schema 9* und unten). Die Isomerisierung bei der Oxidation des (*Z,EE,E,EE*)-konfigurierten **6b** zu den Dikationen, die sich vom (*Z,EE,Z,EE*)-konfigurierten **6a** bzw. vom (*E,EZ,E,EZ*)-konfigurierten **6e** (s. unten) ableiten, verlangt für die Bildung von **21a** die (*E/Z*)-Isomerisierung einer Ethendiyl-

Schema 9



Brücke und für die Bildung von **21e/21e'** jeweils die (*E/Z*)-Isomerisierung einer Doppelbindung in den Diendiyl-Brücken und die (*Z/E*)-Isomerisierung einer Ethendiyl-Brücke. Die Konfigurationsumkehr der Hälfte aller Doppelbindungen in **6b** ist ungewöhnlich, wahrscheinlich erfolgt sie auf der Stufe des bei der Oxidation intermediär zu erwartenden Radikalkations **6b<sup>+</sup>**. Offenbar besitzen die Tetraoxaporphyrinoide auf der Radikalkationenstufe eine nahezu uneingeschränkte konfigurative und konformative Beweglichkeit.

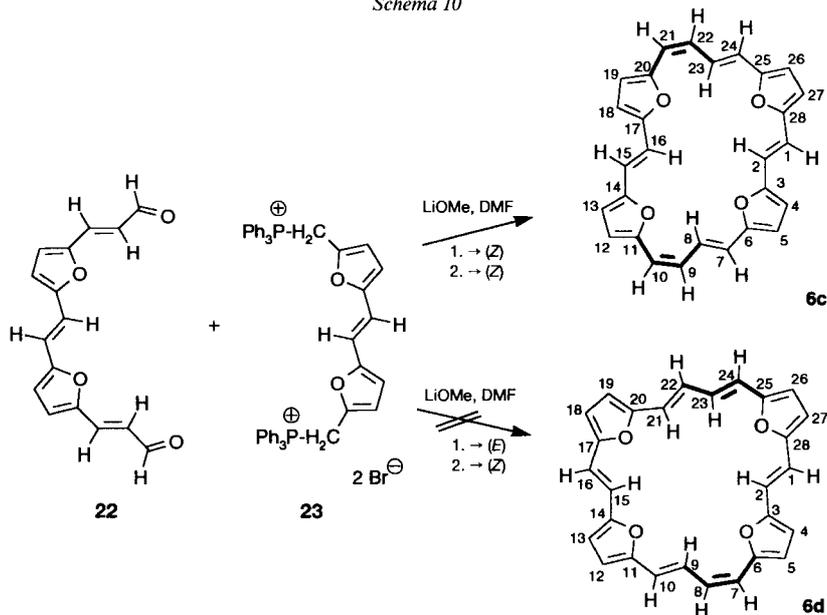
<sup>1</sup>H-NMR-Hochtemperaturmessungen bei 120° zeigen, dass sich **6b** unter diesen Bedingungen partiell zur stabileren (*E,EZ,E,EZ*)-Konfiguration **6e** isomerisiert. Semiempirischen Rechnungen zufolge nimmt das Isomere **6b** ein gegenüber **6a**, **6c** (s. unten) und **6e** erhöhtes Energieniveau ein. Entsprechend ist das Ergebnis der Oxidation auf die Instabilität eines denkbaren (*Z,EE,E,EE*)-konfigurierten Porphyrin-dikations zurückzuführen (s. unten, *Tab. 7*), da das Molekül in dieser Konfiguration anscheinend keine annähernd planare Anordnung einnehmen kann. Stattdessen wird **6b** wohl auf der Stufe des Radikalkations durch (*E/Z*)-Isomerisierung in die stabilen Konfigurationen **21a** und **21e/21e'** überführt.

2.4. *Synthese der (E,EZ,E,ZE)- und (E,EZ,E,EZ)-[28]Tetraoxaporphyrinoide (4.2.4.2) 6c bzw. 6e.* Wir zeigten (oben), dass sowohl das (*Z,EE,Z,EE*)-konfigurierte **6a** wie auch das (*Z,EE,E,EE*)-konfigurierte **6b** eine hohe Moleküldynamik besitzen, wobei in **6a** die (*E,E*)-Diendiyl-Brücken als ganzes und in **6b** die (*E*)-Ethendiyl-Brücke um die benachbarten  $\sigma$ -Bindungen rotieren. Besitzen [28]Porphyrinoide (4.2.4.2), bei denen beide Ethendiyl-Brücken (*E*)-konfiguriert sind, ähnliche dynamische Eigenschaften? Im folgenden wurde die Synthese dieses Systems durch Bis-Wittig-Reaktion des Dialdehyds **22** mit dem Bis-phosphonium-Salz **23** untersucht. Da sowohl in **22**, wie in **23** die (*E*)-Ethendiylbifuran-Strukturen vorgegeben sind, werden dabei [28]Tetraoxaporphyrinoide (4.2.4.2) mit (*E*)-Konfiguration beider Ethendiyl-Brücken erwartet, d. h. als Ergebnis einer (*Z,Z*)-Olefinierung sollte sich das (*E,ZE,E,EZ*)-konfigurierte **6c** bilden, und nach einer ersten (*E*)-Olefinierung sollte die ringschliessende Wittig-Reaktion zum (*E,ZE,E,EE*)-konfigurierten **6d** erfolgen (s. *Schema 10*).

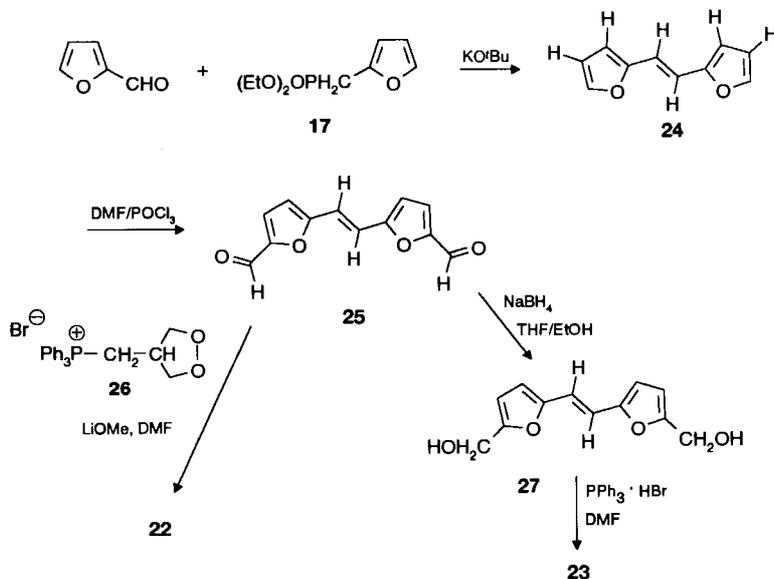
Zur Herstellung des Dialdehyds **22** wurde zunächst durch Wittig-Horner-Reaktion von Phosphonsäureester **17** mit Furan-2-carboxaldehyd das [(*E*)-Ethendiyl]bifuran **24** hergestellt, das hierauf durch *Vilsmeier-Haack*-Formylierung in 76% Ausbeute in den Dialdehyd **25** überführt wurde (*Schema 11*). Die Vinylogisierung von **25** zum [(*E*)-Ethendiyl]bis(furandiyl)]bis[propenal] **22** gelang durch Wittig-Reaktion mit dem aus dem Phosphonium-Salz **26** [20] mit LiOMe/DMF erhältlichen Ylid. Das Bis-phosphonium-Salz **23** war durch Reduktion von **25** mit NaBH<sub>4</sub> zum Dimethanol **27** und nachfolgende Umsetzung mit PPh<sub>3</sub>·HBr [16] zugänglich. Zur Wittig-Reaktion wurde zur Lösung des Dialdehyds **22** und des Bis-phosphonium-Salzes **23** in abs. DMF bei 75° frisch bereitete LiOMe-Lösung innerhalb von 20 h zugetropft. Mit der langsamen Erzeugung des Ylids wird die Einhaltung des Verdünnungsprinzips gewährleistet. Die hydrolysierende Aufarbeitung der Reaktionslösung lieferte einen violetten Feststoff, Chromatographie (neutr. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. I–II), CHCl<sub>3</sub>/Petrolether 1:1) ergab **6** als violetten Feststoff, dessen UV/VIS-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>) mit den starken Doppelbanden bei 373 und 389 nm für die Porphyrinoid-Struktur spricht.

Das [28]Tetraoxaporphyrinoid **6c** besitzt vier innere Perimeterprotonen (H–C(2), H–C(8), H–C(16), H–C(23)), **6d** mit H–C(2), H–C(9), H–C(15), H–C(21) und H–C(23) müsste fünf innere Protonen aufweisen. Wenn diese Isomere keine Rotations-

Schema 10



Schema 11



dynamik aufweisen, müssen – planaren Bau vorausgesetzt – antiaromatische paratrophe Ringsysteme vorliegen. Dies lässt für **6c** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 4 H und für **6d** 5 H bei  $\delta > 10,0$  ppm erwarten. Tatsächlich werden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Fig. 10) des aus **22** und **23** erhaltenen Isomerengemisches **6** nur zwei *dd* bei 10,38 ppm und bei 10,52 ppm im Verhältnis 1:1,25 beobachtet, die zwei Isomere mit jeweils zwei inneren Perimeterpro-

nen repräsentieren. Dieser Befund ist nur so zu deuten, dass die Protonen der (*E*)-Doppelbindungsbrücken des *Wittig*-Produkts durch rasche Rotation um die benachbarten  $\sigma$ -Bindungen äquilibrieren, die inneren Perimeterprotonen werden deshalb nicht – wie für ein antiaromatisches System zu erwarten – bei  $\delta > 10,0$  ppm, sondern als Mittelwert bei *ca.* 8 ppm beobachtet. Die Rotationen der (*E*)-Ethendiyl-Brücken in **6** aus der Molekülebene müssen so rasch ablaufen, dass die hier diskutierten [28]Porphyrinoide im Mittel planar und damit – trotz der rotierenden Ethendiyl-Brücken – antiaromatisch sind, andernfalls sind die Tieffeldsignale bei  $\delta > 10,0$  ppm nicht zu deuten. Für **6d** müssten dann drei innere Perimeterprotonen bei  $\delta > 10,0$  ppm beobachtet werden (H–C(9), H–C(21), H–C(23)), die den Diendiyl-Brücken zuzuordnen wären. Da dies nicht zutrifft, muss davon ausgegangen werden, dass neben dem regulären (*Z,Z*)-Bis-*Wittig*-Produkt **6c** nicht **6d**, sondern das isomere (*E,EZ,E,EZ*)-konfigurierte **6e**, mit vier inneren Perimeterprotonen (H–C(2), H–C(8), H–C(16), H–C(22)) als Ergebnis einer (*E,Z*)-Isomerisierung einer Diendiyl-Brücke bereits in Lösung entstanden ist. Es lässt sich nicht ausschliessen, dass die für die Bildung von **6e** notwendige (*E/Z*)-Isomerisierung der Doppelbindung in 9,10-Stellung im  $\alpha\beta$ -ungesättigten Aldehyd auf der Stufe des Ylids im offenkettigen mono-*Wittig*-Produkt **28** stattfindet (*Schema 12*).

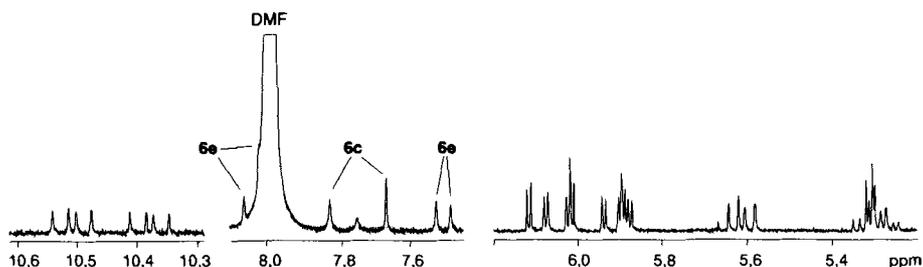
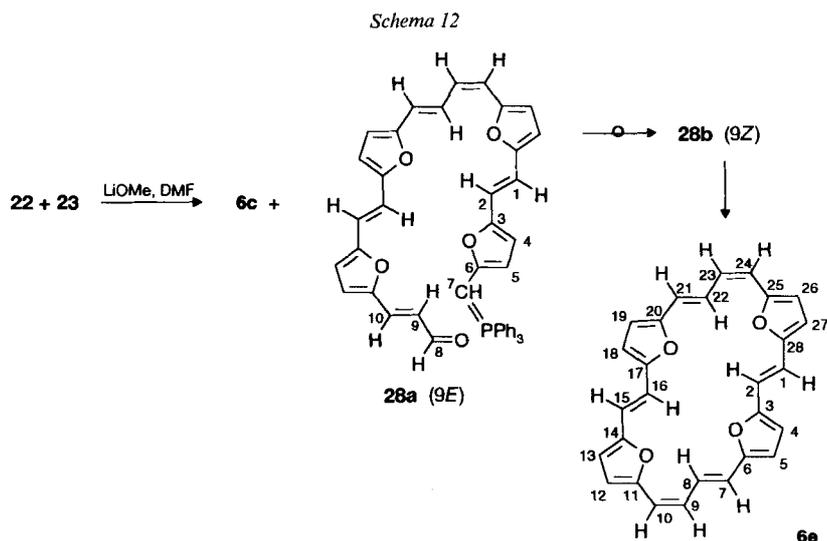


Fig. 10. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, (D<sub>7</sub>)DMF) vom Isomerenmisch 6c/6e bei 90°



Die Bildung von **6c** und **6e** wird durch semiempirische Berechnungen (s. unten) unterstützt, nach denen diese Isomeren weitaus stabiler sind als das (*all-E*)- und das (*E,ZE,E,EE*)-Isomere **6d**. Das Isomerengemisch **6c/6e** liess sich nicht trennen. Da **6e** aber durch Oxidation von **6c/6e** (s. *Kap. 2.5*) und anschliessende Reduktion (s. *Kap. 2.6*) rein erhalten wurde, konnten die Spektren von **6c** und **6e** subtraktiv analysiert werden (s. *Kap. 2.6*).

2.5. *Oxidation des Isomerengemisches 6c/6e zu den [26]Tetraoxaporphyrin(4.2.4.2)-dikationen 21e und 21e'*). Das Isomerengemisch **6c/6e** wurde in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert, mit DDQ versetzt und das in heterogener Phase gebildete, extrem schwerlösliche Dikation **21** als Bis-perchlorat isoliert (grün-schwarzes Pulver, Ausbeute 70%;  $[\text{M} - 2\text{ClO}_4]^+$  bei  $m/z$  420). Das Bis-perchlorat ist in dipolar aprotischen Solventien, z. B. Nitromethan geringfügig löslich und zeigt im UV/VIS-Spektrum eine dominante *Soret*-Bande bei 403 nm ( $\epsilon$  325 600), neben den für porphyrinoide Systeme charakteristischen *Q*-Banden im Bereich von 737–880 nm (*Fig. 11*). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (*Fig. 12* und *Tab. 4*) bestätigt die Bildung von zwei diatropen (*E,EZ,E,EZ*)-Ringsystemen **21e** und **21e'** (s. *Schema 13*); die äusseren Perimeterprotonen treten bei 11,53 bis 14,99 ppm, die inneren bei –9,26 bis –9,99 ppm auf.

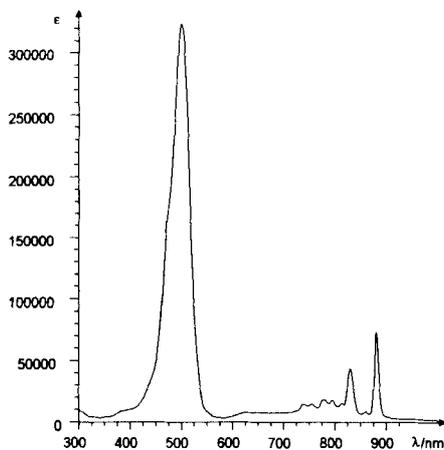


Fig. 11. UV/VIS-Spektrum ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) von **21e/21e'**

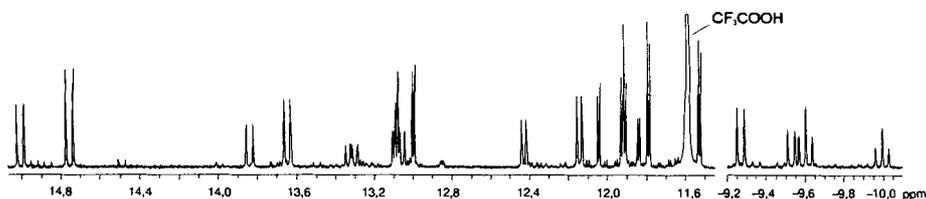
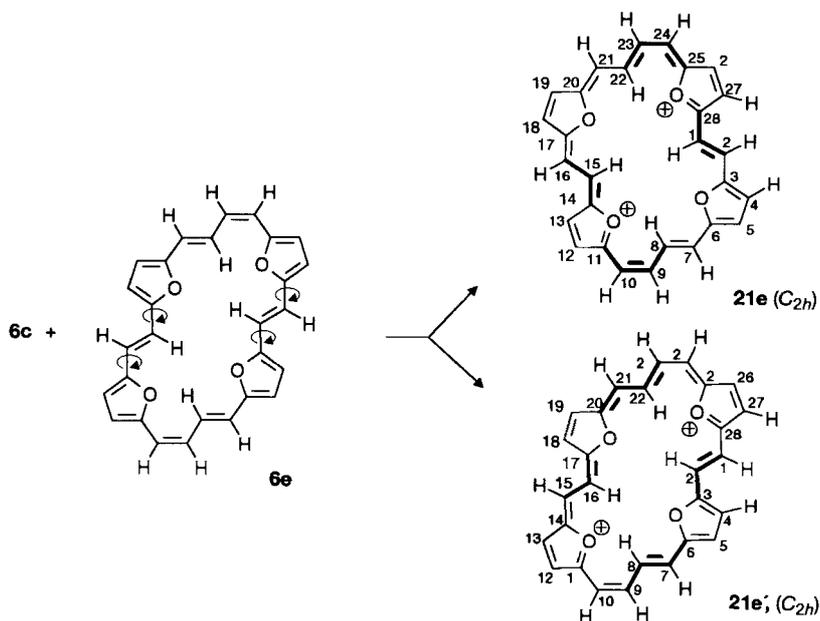


Fig. 12.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOD}$ ) von **21e/21e'**

Tab. 4.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (400 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOD}$ ,  $21^\circ$ ) von **21e** und **21e'**. Willkürliche Numerierung (s. Schema 13).

	$\delta$ [ppm]	Multiplizität	Intensität	Zuordnung	$^3J$ [Hz]
<b>21e</b>	14,99	<i>d</i>	2 H	H-C(2), H-C(16)	$J(1,2) = 14,7$
	13,83	<i>d</i>	2 H	H-C(7), H-C(21)	$J(7,8) = 13,7$
	13,32	<i>dd</i>	2 H	H-C(9), H-C(23)	$J(9,8) = 13,7$ $J(9,10) = 10,7$
	13,09	<i>d</i>	2 H	H-C(13), H-C(27)	$J(13,12) = 4,6$
	12,43	<i>d</i>	2 H	H-C(10), H-C(24)	$J(10,9) = 10,7$
	12,05	<i>d</i>	2 H	H-C(4), H-C(18)	$J(4,5) = 4,6$
	11,93	<i>d</i>	2 H	H-C(5), H-C(19)	$J(5,4) = 4,6$
	11,84	<i>d</i>	2 H	H-C(12), H-C(26)	$J(12,13) = 4,6$
	-9,52	<i>d</i>	2 H	H-C(1), H-C(15)	$J(2,1) = 14,7$
	-9,99	<i>t</i> (= <i>dd</i> )	2 H	H-C(8), H-C(22)	$J(8,9) = 13,7$ $J(8,7) = 13,7$
	<b>21e'</b>	14,76	<i>d</i>	2 H	H-C(1), H-C(15)
13,65		<i>d</i>	2 H	H-C(7), H-C(21)	$J(7,8) = 13,7$
13,07		<i>dd</i>	2 H	H-C(9), H-C(23)	$J(9,8) = 13,7$ $J(9,10) = 10,8$
13,00		<i>d</i>	2 H	H-C(4), H-C(18)	$J(4,5) = 4,5$
12,14		<i>d</i>	2 H	H-C(10), H-C(24)	$J(10,9) = 10,8$
11,91		<i>d</i>	2 H	H-C(5), H-C(19)	$J(5,4) = 4,5$
11,79		<i>d</i>	2 H	H-C(13), H-C(27)	$J(13,12) = 4,5$
11,53		<i>d</i>	2 H	H-C(12), H-C(26)	$J(12,13) = 4,5$
-9,26		<i>d</i>	2 H	H-C(2), H-C(16)	$J(1,2) = 14,8$
-9,60		<i>t</i> (= <i>dd</i> )	2 H	H-C(8), H-C(22)	$J(8,9) = 13,7$ $J(8,7) = 13,7$

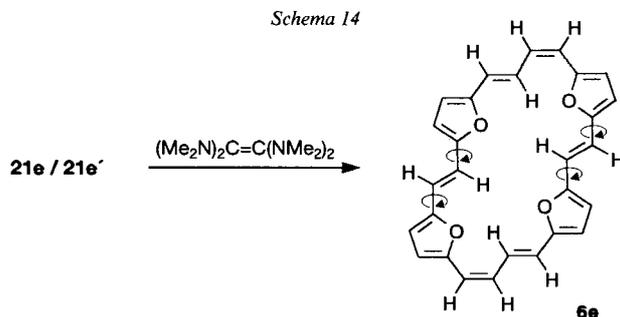
Schema 13

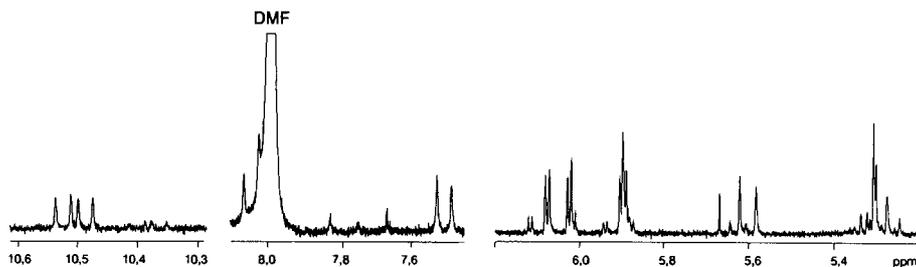


Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **21e/21e'** treten 20 Signale auf, die unter Auswertung der Intensitäten (Verhältnis 1:1.2) in zwei Gruppen zu zehn Signalen unterteilbar sind, von denen je acht Signale im Tieffeldbereich (äussere Perimeterprotonen) und je zwei Signale im Hochfeldbereich (innere Perimeterprotonen) des Spektrums erscheinen. Für die weitere Interpretation der Konfiguration sind die Hochfeldverschiebungen nützlich, da nur das sich von **6e** ableitende (*E,EZ,E,EZ*)-Dikation und das bereits weiter oben charakterisierte (*Z,EE,Z,EE*)-konfigurierte Dikation **21a** je ein *d* und ein *t* bei hohem Feld ergeben. Unter Zuhilfenahme des  $^1\text{H}$ -verschiebungskorrelierten 2D-Spektrums und vor allem des NOESY-Spektrums, das eine eindeutige Zuordnung der Signalmuster erlaubt, zeigt sich als überraschendes Ergebnis, dass beide aus **6c/6e** entstandenen isomeren Dikationen die dem Porphyrinoid **6e** entsprechende (*E,EZ,E,EZ*)-Konfiguration gemäss **21e** und **21e'** besitzen, bei denen die (*E*)-Ethendiyl-Brücken in einer unterschiedlichen konformativen, aus der Rotationsisomerie von **6e** resultierenden Konfiguration eingefroren sind. Im NOESY-Spektrum spiegeln die ausgeprägten Kreuzpeaks von H–C(27) zu H–C(2) bei **21e** und von H–C(4) zu H–C(1) bei **21e'** einen geringeren räumlichen Abstand als die deutlich intensitätsschwächeren Kreuzpeaks von H–C(4) zu H–C(2) bei **21e** und von H–C(27) zu H–C(1) bei **21e'** wider. Die Relation der Abstände der angesprochenen H-Atome in den mittels der semiempirischen AM1-Methode berechneten Strukturen (s. unten Fig. 15) zueinander stimmen mit dem Befund aus dem NOESY-Spektrum überein. Die Abstände betragen 2,24 Å zwischen H–C(27) und H–C(2) in **21e** und 2,27 Å zwischen H–C(4) und H–C(1) in **21e'** bzw. je 2,75 Å zwischen H–C(4) und H–C(2) in **21e** und zwischen H–C(27) und H–C(1) in **21e'**.

Wie ist die Bildung der Dikationen **21e** und **21e'** zu deuten? Wie bereits oben diskutiert, sind die isomeren Porphyrinoide **6c** und **6e** hochdynamische  $28\pi$ -Systeme, deren (*E*)-Alkendiyl-Brücken einer Rotation unterliegen. Mit der bei der Oxidation erzwungenen Fixierung des Porphyrinoid-Gerüsts werden die unterschiedlichen Konformer hier von **6e** unter Bildung von **21e** und **21e'** eingefroren. Die Bildung von **21e** und **21e'** lässt eine synchrone konrotatorische Rotation der (*E*)-Ethendiyl-Brücken in **6e** vermuten.

2.6. Reduktion der rotationsisomeren (*E,EZ,E,EZ*)-[26]Tetraoxaporphyrin(4.2.4.2)-dikationen (**21e/21e'**) mit *N,N,N',N',N'',N'',N''',N'''*-Octamethylethentetramin. Das (*ZE,ZE*)-[22]Tetraoxaporphyrin(4.0.4.0)-dikation kann durch Octamethylethentetramin bereits bei 0° unter Erhalt der Konfiguration zum (*ZE,ZE*)-[24]Tetraoxaporphyrinoid(4.0.4.0) reduziert werden [5]. Die Umsetzung von **21e/21e'** mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  in abs. Nitromethan bei Raumtemperatur lieferte einen dunkelroten bis schwarzen Feststoff. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung bestätigt in der Tat das Vorliegen des erwarteten (*E,EZ,E,EZ*)-[28]Tetraoxaporphyrinoids(4.2.4.2) **6e**. Dass **21e** und **21e'** zu **6e** reduziert werden, ist verständlich, da **6e** im Gegensatz zu der in **21e/21e'** eingefrorenen Rotation wieder rotationsaktiv ist. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **6e** (s. Fig. 13 und Tab. 5) unter Einbeziehung von COSY-Spektren zeigen das Vorliegen der (*E,Z*)-Diendiyl-Brücken sowie der (*E*)-Ethendiyl-Brücken auf.



Fig. 13.  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (400 MHz,  $(\text{D}_7)$ DMF,  $90^\circ$ ) von **6e**Tab. 5.  $^1\text{H-NMR-Daten}$  (400 MHz,  $(\text{D}_7)$ DMF,  $90^\circ$ ) von **6e**. Willkürliche Numerierung (s. Fig. 14).

$\delta$ [ppm]	Multiplizität	Intensität	Zuordnung	$^3J$ [Hz]
10,51	<i>dd</i>	2 H	H–C(8), H–C(22)	$J(8,7) = 15,3$ $J(8,9) = 11,4$
8,04	<i>d</i> (br.)	2 H	H–C(1), H–C(15); H–C(2), H–C(16)	$J(1,2) = 16,2$
7,51	<i>d</i> (br.)	2 H		
6,08	<i>d</i>	2 H	H–C(4), H–C(18)	$J(4,5) = 3,6$
6,02	<i>d</i>	2 H	H–C(13), H–C(27)	$J(13,12) = 3,6$
5,90	<i>2d</i>	4 H	H–C(5), H–C(19); H–C(12), H–C(26)	$J(5,4) = 3,6$
5,60	<i>d</i>	2 H	H–C(7), H–C(21)	$J(7,8) = 15,3$
5,30	<i>dd</i>	2 H	H–C(9), H–C(23)	$J(9,10) = 11,8$ $J(9,8) = 11,4$
5,29	<i>d</i>	2 H	H–C(10), H–C(24)	$J(10,9) = 11,8$

Die Butadiendiyl-Brücke von **6e** verursacht vier Signale, wobei das Tieffeldsignal bei 10,51 ppm von H–C(8)/H–C(22) aufgrund der Kopplung mit H–C(7)/H–C(21) (*d* bei 5,60 ppm, *trans*-Kopplung) und mit H–C(9)/H–C(23) (*dd* bei 5,30 ppm) als *dd* beobachtet wird. H–C(10)/H–C(24) liegt als *d* (5,29 ppm; *cis*-Kopplung) vor. Die Protonen der rasch äquilibrierenden (*E*)-Brücken von **6e** erscheinen bei  $90^\circ$  als zwei *d* ( $^3J = 16,2$  Hz, *trans*-Kopplung). Jedoch sollte die hohe Dynamik der Ethendiyl-Brücken und die dadurch formal anzunehmende  $C_{2h}$ -Symmetrie für **6e** zu einem *d* für H–C(1)/H–C(2)/H–C(15)/H–C(16) bei ausreichend hohen Temperaturen führen. Eine mögliche Erklärung für die Beobachtung je eines *d* für H–C(1)/H–C(15) und H–C(2)/H–C(16) könnte eine synchrone Rotation der (*E*)-Ethendiyl-Brücken in **6e** sein.

Um Aussagen über die Rotationsdynamik der beiden (*E*)-Ethendiyl-Brücken in **6e** zu erhalten, wurde die Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H-NMR-Spektrums}$  untersucht (s. Fig. 14). Die bei  $120^\circ$  scharfen *d* (das *d* bei tieferem Feld ist vom DMF-Signal verdeckt) werden bei  $60^\circ$  unscharf und koaleszieren bereits bei Raumtemperatur, während alle anderen Signale scharf bleiben. Erst bei  $0^\circ$  beginnen auch die den Ethendiyl-Brücken direkt benachbarten Furan-Protonen Koaleszenz zu zeigen. Bei  $-50^\circ$  sorgt die einfrierende Rotation der (*E*)-Ethendiyl-Brücken für den völligen Umbau des Spektrums, wobei das Spektrum der völlig eingefrorenen Strukturen nicht erhalten werden konnte.

Die Signale geringer Mengen **6c** (10 %) in den Spektren von **6e** zeigt, dass die während der Oxidation stattfindende Isomerisierung von **6c** im Isomerengemisch **6c/6e** (1:1,25) zu **21e/21e'** nur bis zur Einstellung eines Gleichgewichts erfolgt. Die Durchführung des Oxidationsvorganges bei unterschiedlichen Temperaturen ( $-70$ ,  $0$  bzw.  $21^\circ$ ) blieb ohne Einfluss auf das Ergebnis.

Die Subtraktion des  $^1\text{H-NMR-Spektrums}$  von **6e** (Fig. 13) vom Spektrum des Gemisches **6c/6e** (Fig. 10) führt zu den in Tab. 6 für **6c** aufgeführten NMR-Daten. Beim

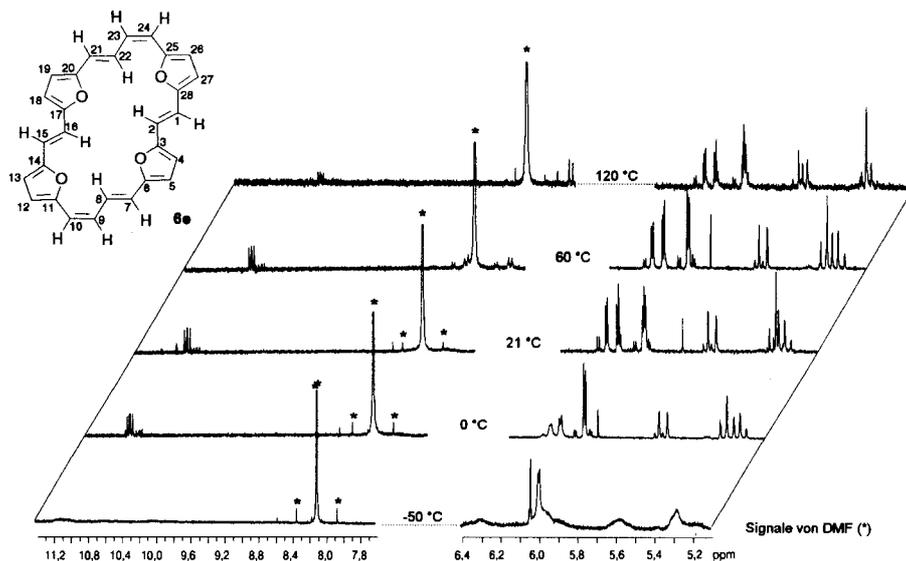


Fig. 14.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz,  $(\text{D}_7)$ DMF) von **6e** bei  $-50$ ,  $0$ ,  $21$ ,  $60$  und  $120^\circ$ .  
Willkürliche Numerierung von **6e**.

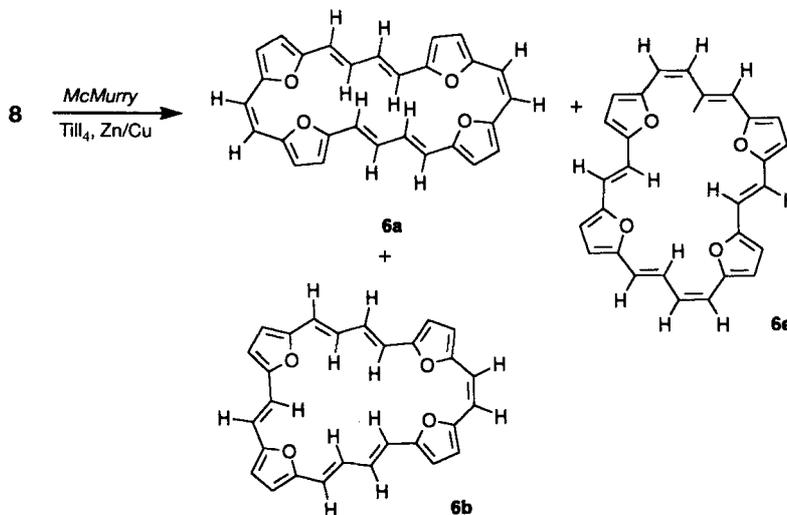
Vergleich der Spektren von **6c/6e** und von **6e** wird deutlich, dass nur die Multiplizität der Signale der Protonen der  $\text{C}_2$ -Brücken die Unterscheidung von **6c** und **6e** ermöglichen, da alle anderen H-Atome Resonanzen mit ähnlicher Lage und Habitus verursachen. Im Gegensatz zu **6e** führt aber die hohe Beweglichkeit der Ethendiyl-Brücken in **6c** zu  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie, die in der Beobachtung je eines  $s$  für die Brückenprotonen  $\text{H-C}(1)/\text{H-C}(2)$  und  $\text{H-C}(15)/\text{H-C}(16)$  resultiert. Die unterschiedliche Signalschärfe der beiden  $s$  ist wohl auf ungleiche, bei der Bewegung der (*E*)-Brücken auftretende Energiebarrieren zurückzuführen. Das Isomere **6c** zeigt bezüglich der temperaturabhängigen NMR-Spektroskopie dieselben Effekte wie **6e**.

Tab. 6.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (400 MHz,  $(\text{D}_7)$ DMF,  $90^\circ$ ) von **6c**. Willkürliche Numerierung (s. Schema 10).

$\delta$ [ppm]	Multiplizität	Intensität	Zuordnung	$^3J$ [Hz]
10,38	<i>dd</i>	2 H	H-C(8), H-C(23)	$J(8,7) = 15,3$ $J(8,9) = 11,4$
7,82	<i>s</i> (br.)	2 H	H-C(1), H-C(2); H-C(15), H-C(16)	–
7,67	<i>s</i> (br.)	2 H		
6,12	<i>d</i>	2 H	H-C(4), H-C(27); H-C(5), H-C(26);	$J$ jeweils 3,6
6,02	<i>d</i>	2 H	H-C(12), H-C(19); H-C(13), H-C(18)	
5,94	<i>d</i>	2 H		
5,88	<i>d</i>	2 H		
5,62	<i>d</i>	2 H	H-C(7), H-C(24)	$J(7,8) = 15,3$
5,31	<i>dd</i>	2 H	H-C(9), H-C(22)	$J(9,10) = 11,8$ $J(9,8) = 11,4$
5,30	<i>d</i>	2 H	H-C(10), H-C(21)	$J(10,9) = 11,8$

2.7. *Synthese von [28]Tetraoxaporphyrinoiden(4.2.4.2) 6 aus 8 durch McMurry-Kondensation.* Als dritter Syntheseweg bot sich die Ti-induzierte Cyclisierung des Dialdehyds **8** an (s. *Schema 15*), eine Methode, die bereits mehrfach für die Herstellung porphyrinoider Systeme herangezogen wurde [5] [21]. Das *McMurry*-Reagens wurde durch Umsetzung von frisch bereitetem Zn/Cu-Paar mit  $\text{TiCl}_4$  (im Verhältnis 2:1) unter  $\text{N}_2$  in siedendem abs. Tetrahydrofuran hergestellt [22]. Zur Durchführung der Cyclokondensation wurde die Lösung des Dialdehyds **8** in THF mit Hilfe eines *Mariott*'schen Rohrs innerhalb von 36 h (*Ruggli-Ziegler*'sches Verdünnungsprinzip) zur Suspension des schwarzen, niedervalenten Titans ( $\mathbf{8}/\text{Ti}$  ca. 1:10) getropft. Das Rohprodukt wurde zur Abtrennung von polymerem Material zunächst chromatographiert (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Das so erhaltene, tiefrote bis schwarze Pulver erwies sich nach dem MS als das erwartete, jedoch noch stark verunreinigte [28]Tetraoxaporphyrinoid(4.2.4.2) **6** ( $M^+$  bei  $m/z$  420); daneben lag in geringer Konzentration ein trimeres  $42\pi$ -System ( $m/z$  630) und in Spuren ein tetrameres  $56\pi$ -System ( $m/z$  840) vor. Ein Vergleich mit den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der reinen Isomeren zeigte, dass das Rohprodukt hauptsächlich aus dem (*Z,EE,Z,EE*)-Isomeren **6a** neben den (*Z,EE,E,EE*)- und (*E,EZ,E,EZ*)-Isomeren **6b** bzw. **6e** bestand (**6a**/(**6b** + **6e**) ca. 10:1). Die Bildung von **6e** ist auf eine (*E/Z*)-Isomerisierung in den Diendiyl-Brücken zurückzuführen. Eine saubere Auftrennung des Isomerengemisches war nicht möglich. Die Bildung des Isomeren **6b** lässt einen radikalischen Mechanismus der *McMurry*-Reaktion, der auch von *McMurry* selbst favorisiert wird [23], wahrscheinlich erscheinen.

Schema 15



2.8. *Quantenmechanische, semiempirische AM1-Rechnungen* [24] zu den [26]Tetraoxaporphyrin(4.2.4.2)-dikationen **21** und den [28]Tetraoxaporphyrinoiden(4.2.4.2) **6**. Wegen der enormen Vielfalt denkbarer konfigurativer und konformativer unterscheidbarer [28]Tetraoxaporphyrinoide(4.2.4.2) **6**, und [26]Tetraoxaporphyrin(4.2.4.2)-dikationen **21** (es sind 24 Konfigurationen möglich) wurden die Berechnungen ausschliesslich für die bei

den beschriebenen Synthesen zu erwartenden und tatsächlich erhaltenen Porphyrinoide **6** bzw. Dikationen **21** durchgeführt (Tab. 7). Für die nicht beobachteten Isomere mit (*E,ZE,E,EE*)- und (*all-E*)-Konfiguration<sup>a)</sup> sind die stabilsten berechneten Konformationen aufgeführt.

Tab. 7.  $\Delta\Delta H_f^{AM1}$ -Werte ausgewählter [28]Tetraoxaporphyrinoide(4.2.4.2) **6** und ihrer Dikationen **21**

Konfiguration	Symmetrie <sup>a)</sup>	Porphyrinoid	$\Delta\Delta H_f^{AM1}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	Dikation	$\Delta\Delta H_f^{AM1}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	
<i>(E,EZ,E,EZ)</i>	$C_{2h}$	<b>6e</b>	0,00	<b>21e</b>	0,10	
			0,03	<b>21e'</b>	0,00	
<i>(E,EZ,E,ZE)</i>	$C_s$ ( $C_{2v}$ )	<b>6c</b>	1,96		3,81	
<i>(Z,EE,Z,EE)</i>	$C_{2h}$ ( $D_{2h}$ )	<b>6a</b>	6,38	<b>21a</b>	5,03	
			$C_{2v}$		8,51	12,21
			$D_2^b$		8,62	10,47
<i>(Z,EE,E,EE)</i>	$C_s$ ( $C_{2v}$ )	<b>6b</b>	11,69		13,08	
<i>(E,ZE,E,EE)</i>			<b>6d</b>	12,25	11,70	
<i>(E,EE,E,EE)</i>				24,69	29,54	

<sup>a)</sup> Die in Klammern angegebenen Symmetrien werden durch die Rotation der (*E*)-Ethendiyl- bzw. der (*E,E*)-Diendiyl-Brücken erreicht.

<sup>b)</sup>  $D_2$  ist eine zu einer Acht verdrehte Konformation, die auch als 'figure eight'-Konformation bezeichnet wird.

Wie oben beschrieben, konnte bei der Synthese der [28]Tetraoxaporphyrinoide(4.2.4.2) **6** weder bei vorgegebenen  $C_4$ -Brücken (Bis-*Wittig*-, *McMurry*-Reaktion) noch bei vorgegebenen  $C_2$ -Brücken (Bis-*Wittig*-Reaktion) das Isomere (*all-E*)-**6** isoliert werden. In guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigen Berechnungen, dass die (*all-E*)-Konfigurationen sehr hohe Energieniveaus einnehmen. Dies trifft auch für die (*E,ZE,E,EE*)-Konfiguration **6d** zu, die beim Ringschluss durch Aufbau der Butadiendiyl-Brücken (*Schema 10* und *12*) ebenfalls nicht erhalten wurde. Mit **6c** und **6e** liefert diese Reaktion aber die beiden energetisch bevorzugten Isomere, deren durch Rechnung erhaltene Strukturen eine Krümmung entlang der Diendiyl-Brücken aufweisen (s. *Fig. 15*). Bei der Oxidation des (*E,EZ,E,ZE*)-konfigurierten **6c** erfolgt gleichzeitig Isomerisierung zu den (*E,EZ,E,EZ*)-konfigurierten Dikationen **21e/21e'** (*Schema 13*). Die beiden, gemäss den Berechnungen völlig planaren Konformeren **21e/21e'** scheinen nach den berechneten Daten tatsächlich stabiler als das erwartete Dikation mit (*E,EZ,E,ZE*)-Struktur.

Sind die Diendiyl-Brücken mit (*E,E*)-Konfiguration vorgegeben (*Schema 5*), werden bei der *Wittig*-Cyclisierung das (*Z,EE,Z,EE*)-Isomere **6a** und das (*Z,EE,E,EE*)-Isomere **6b** gebildet. Im Gegensatz zu den Strukturen von **6c** und **6e** zeigen die Molekülgeometrien von **6a** und **6b** eine schwache Krümmung entlang der Ethendiyl-Brücken. Auch hier weist die Rechnung beide Strukturen gegenüber der (*all-E*)-Struktur als stabiler aus. Bei **6a** lässt die Rotation der Diendiyl-Brücken keine Unterscheidung zwischen den Konformationen mit  $C_{2h}$  bzw.  $C_{2v}$ -Symmetrie zu. Der errechnete Energieunterschied zwischen den beiden Konformeren (2,13 kcal/mol) spricht für die  $C_{2h}$ -Struktur. Der Grund für den Energieunterschied der beiden Isomeren ist wohl in der Stellung der inneren H-Atome zueinander zu sehen. Während  $C_{2v}$ -symmetrisches **6a** durch die ekliptisch angeordneten inneren Protonen zur Ausbildung einer extrem von der Planarität abweichenden Struktur gezwungen wird, sind die Wechselwirkungen zwischen den gestaffelt angeordneten Pro-

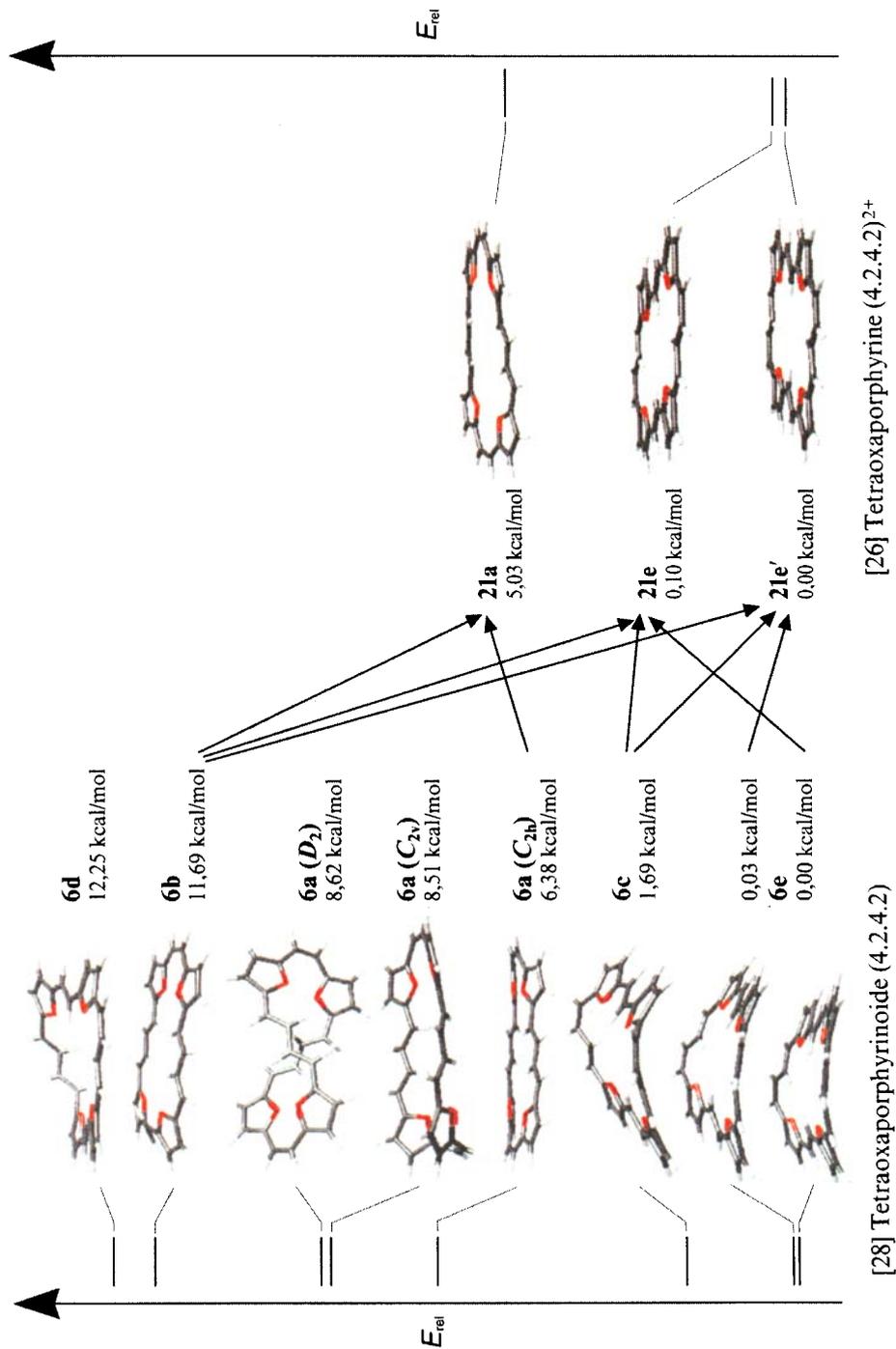


Fig. 15. Berechnete Strukturen ausgewählter [28] Tetraoxaporphyrinoide (4.2.4.2) **6** und [26] Tetraoxaporphyrin(4.2.4.2)-Dikationen **21**

tonen in  $C_{2h}$ -symmetrischen **6a** geringer, weshalb die Struktur im energetischen Minimum fast planar erscheint. Im starren Dikation **21a** liegt ausschliesslich die stabilere  $C_{2h}$ -Struktur vor. Eine synchrone konrotatorische Rotation der Diendiyl-Brücken, wie wir sie für **6e** vermuten, sollte aus stereochemischen Gründen gleichwohl für **6a** nur in der  $C_{2h}$ -Struktur möglich sein. Im Gegensatz zu den semiempirischen Rechnungen liefert eine Kraftfeldrechnung (TRIPOS-Kraftfeld) mit Konformationsanalyse bei **6a** die verdrehte  $D_2$ -Struktur ('figure eight'; s. Tab. 7) als globales Minimum, in der die Diendiyl-Brücken um ca.  $90^\circ$  gegeneinander verdreht erscheinen. Die Oxidation von **6a** liefert unter Beibehaltung der Konfiguration das Dikation **21a**, dessen räumliche Anordnung zeigt, dass die Protonen der Diendiyl-Brücken geringfügig aus der Ebene herauskippen, wodurch sich der gegenüber **21e/21e'** höhere  $\Delta\Delta H_f^{AM1}$ -Wert erklären lässt.

Die NMR-Spektroskopie von **6b** belegt dessen auf die hohe Dynamik der (*E*)-Brücke zurückzuführende  $C_{2v}$ -Symmetrie. Ein lokales Minimum mit punktsymmetrisch angeordneten Diendiyl-Brücken konnte durch Rechnung nicht ermittelt werden. Anscheinend verhindert die (*Z,EE,E,EE*)-Konfiguration von **6b** die Ausbildung eines annähernd planaren Dikations, weshalb die Oxidation unter Isomerisierung zu den konformereren Dikationen **21e/21e'** mit (*E,EZ,E,EZ*)-Konfiguration und zum (*Z,EE,Z,EE*)-Dikation **21a** abläuft. Beide Konfigurationen sind aus energetischer Sicht gegenüber dem (*Z,EE,E,EE*)-Dikation deutlich stabiler.

Die *McMurry*-Reaktion mit dem Dialdehyd **8** lieferte nur die bereits charakterisierten Isomere **6a**, **6b** und **6e**, obwohl mechanistische Betrachtungen, u. a. der von *McMurry* postulierte radikalische Mechanismus [23], durchaus Möglichkeiten für die Entstehung weiterer Isomere bieten.

Der Vergleich theoretischer und experimenteller Befunde zeigt, dass sich die Ergebnisse der Berechnungen lückenlos in das Gesamtbild der beobachteten Ergebnisse einfügen.

#### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* UV/VIS-Spektren: Spektrometer Hitachi U-2000,  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) in nm. IR:  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ . NMR-Spektren: Bruker-ARX 400-Spektrometer ( $^1\text{H}$  400,13 MHz;  $^{13}\text{C}$  100,61 MHz;  $^{31}\text{P}$  162 MHz) bzw. WM 250-Spektrometer ( $^1\text{H}$  250,13 MHz);  $\delta$  in ppm bzgl. SiMe<sub>4</sub> ( $= 0$  ppm),  $J$  in Hz- die Numerierung der Atome ist z. T. willkürlich gemäss Angaben im *Allgem. Teil*. MS: Spektrometer Finnigan MAT 311 A und -112S (EI) bzw. Finnigan-MAT-95 (FAB, FD);  $m/z$  (rel. %).

*Berechnungen.* Die quantenmechanischen Berechnungen erfolgten auf semiempirischem AM1-Niveau mit RHF-Formalismus, Software VAMP 5.01 [22]. Alle stationären Punkte wurden durch Schwingungsanalysen überprüft. Die Kraftfeldrechnungen an **6a** wurden mit dem TRIPOS-Kraftfeld von SYBYL 6.1 [25] mit MOPAC-AM1-Ladungen durchgeführt. Variationen der Dielektrizitätsfunktion ergaben keine signifikanten Änderungen in der relativen Abstufung der berechneten Energien.

(*E,E*)-5,5'-(*Buta-1,3-dien-1,4-diyl*)bis[*fur*an-2-carboxaldehyd] (**8**; *Methode 1*). Eine Lsg. von 2,74 g (5,50 mmol **11** ( $X = \text{Br}$ ) [9] und 0,98 g (5,00 mmol) **10** werden in 90 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem DMF gelöst und auf  $90^\circ$  erhitzt. Aus 7,60 mg (11,0 mmol) Li-Sand in 50 ml abs. MeOH frisch bereitete LiOMe-Lsg. wird innerhalb von 45 min zugetropft. Das Gemisch wird nach 12 h bei  $90^\circ$  auf ca. 50 ml eingengt und auf 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen. Nach Extraktion mit  $4 \times 100$  ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden die getrockneten ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) org. Phasen eingedampft. Der Feststoff wird in 50 ml THF gelöst und mit 20 ml 10% HCl-Lsg. 2 h bei RT. unter Rühren hydrolysiert. Dann versetzt man die Lsg. mit 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und extrahiert  $4 \times$  mit insgesamt 400 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Die vereinigte rote org. Phase wird abwechselnd je  $2 \times$  mit ges. Lsgn. von  $\text{NaHCO}_3$  und NaCl gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), dann mit Aktivkohle versetzt und 10 min zum Sieden erhitzt. Nach Filtration und Eindampfen wird der erhaltene Feststoff chromatographiert (bas.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $40 \times 3$  cm, AcOEt/Petrolether (40–60) 1:2). Der aus der orangefelben Zone isolierte rotbraune Feststoff

gibt nach Umkristallisation aus Nitromethan rotviolette Nadeln: 1,21 g (75%) **8**. Schmp. 173–175°. UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): 269 (11400), 314 (12100), 400 (52600), 426 (46600). IR (KBr): 3310<sub>w</sub> (C=O, Oberschwingung), 3140<sub>w</sub>, (CH=), 2820<sub>m</sub> (CHO), 1660<sub>vs</sub> (C=O), 1615<sub>m</sub> (C=C), 1540, 1470, 1395, 1280, 1245, 1205, 1160<sub>m</sub> (C–O), 1020, 990, 970, 950, 780, 700. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, (D<sub>6</sub>)Aceton): 9,63 (s, 2 H, H–C(7)); 7,47 (d, <sup>3</sup>J = 3,7, 2 H, H–C(4)); 7,21 (AA'BB', 2 H, H–C(2)); 6,89 (AA'BB', 2 H, H–C(1)); 6,81 (d, <sup>3</sup>J = 3,7, 2 H, H–C(5)); <sup>3</sup>J(A,B') = <sup>3</sup>J(A',B') = 15,8; <sup>3</sup>J(B,B') = 11,6; <sup>4</sup>J(A,B') = <sup>4</sup>J(A',B) = –3,1; <sup>5</sup>J(A,A') = 1,0. EI-MS (70 eV): 242 (100, M<sup>+</sup>), 243 (17, [M + H]<sup>+</sup>), 213 (6, [M – CHO]<sup>+</sup>), 186 (5, M – 2 CO)<sup>+</sup>, 185 (12, [M – CHO – CO]<sup>+</sup>), 184 (11, [M – 2 CHO]<sup>+</sup>), 157 (9, [M – CHO – 2 CO]<sup>+</sup>), 156 (6, [M – 2 CHO – CO]<sup>+</sup>), 129 (18, [M – CHO – 3 CO]<sup>+</sup>), 128 (28, [M – 2 CHO – 2 CO]<sup>+</sup>), 127 (12, [M – 3 CHO – CO]<sup>+</sup>), 121 (8, M<sup>2+</sup>).

3-[5-(Dimethoxymethyl)-2-furyl]prop-2-enal (**10**). Zu einer Lsg. von 1,70 g (10,0 mmol) 5-(Dimethoxymethyl)furan-2-carboxaldehyd (**15**) und 0,23 g (1,00 mmol) ZnBr<sub>2</sub> in 10 ml abs. THF werden 3,38 g (11,0 mmol) *N*-(*tert*-Butyl)-2,2-bis(trimethylsilyl)ethan-1-imin [13] in 5 ml THF (innerhalb 30 min zugetropft. Nach 12 h Rühren wird durch Zugabe von 20 ml wässr. ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. hydrolysiert und gleichzeitig mit 25 ml Et<sub>2</sub>O versetzt. Die Lsg. wird noch 2 h bei RT. gerührt. Nach Filtration (Celite) wird mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingedampft. Das dunkelrote Öl wird im Kugelrohr destilliert: 1,40 g (71%) **10**. Gelborange Flüssigkeit. *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,566. UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): 322 (25000). IR (Film): 3120<sub>w</sub> (CH, arom.), 2930<sub>m</sub> und 2910<sub>m</sub> (CH, aliph.), 2830<sub>w</sub> und 2720<sub>w</sub> (CHO), 1670<sub>vs</sub> (C=O), 1625<sub>w</sub> und 1580<sub>w</sub> (C=C), 1510, 1330, 1190, 1110<sub>vs</sub> (C–O), 1050, 950, 795. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9,62 (d, <sup>3</sup>J = 7,8, H–C(1)); 7,20 (d, <sup>3</sup>J = 15,7, H–C(3)); 6,75 (d, <sup>3</sup>J = 3,4 H–C(3')); 6,61 (dd, <sup>3</sup>J = 15,7, <sup>3</sup>J = 7,8, H–C(2)); 6,56 (d, <sup>3</sup>J = 3,5, H–C(4)); 5,45 (s, (MeO)<sub>2</sub>CH); 3,39 (s, (MeO)<sub>2</sub>CH).

Dialkyl-(2-furylmethyl)phosphonat (**17**): Allgemeine Vorschrift. Eine frisch bereitete Lsg. von 2-(Bromomethyl)furan in Toluol wird unter der Annahme von 70% Ausbeute [14] zusammen mit 143 mmol Trialkylphosphit 20 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Eindampfen erhält man eine rote ölige Flüssigkeit, die bei 130–140° (Ölbadtemp.)/0,01 Torr fraktioniert destilliert wird. Die zweite Fraktion enthält **17** als leicht gelbe Flüssigkeit. Die Phosphonate müssen unter N<sub>2</sub> aufbewahrt werden.

Dimethyl-(2-furylmethyl)phosphonat (**17a**): Mit Trimethylphosphit (13,2 g, 13,9 ml; *d* = 1,052); 8,52 g (22% bzgl. Furan-2-methanol). Sdp. 84–85°/0,01 Torr. *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4775. IR (Film): 3120<sub>w</sub> (CH, arom.), 2960<sub>w</sub> (CH, aliph.), 2860<sub>m</sub> (Me–O), 1600<sub>m</sub> und 1500<sub>m</sub> (C=C), 1250<sub>s</sub> (P=O), 1060–1020<sub>vs</sub> (P–O–Me); 940, 850, 815. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,37 (m, H–C(5)); 6,34, 6,25 (2m, H–C(3), H–C(4)); 3,73 (d, <sup>3</sup>J(P,H) = 10,9, 2 MeO); 3,26 (d, <sup>2</sup>J(P,H) = 20,9, CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,36 (dd, <sup>3</sup>J = 1,9, <sup>4</sup>J = 0,8, H–C(5)); 6,34 (dd, <sup>3</sup>J = 3,2, <sup>3</sup>J = 1,9, H–C(4)); 6,25 (dd, <sup>3</sup>J = 3,2, <sup>4</sup>J = 0,8, H–C(3)); 3,73 (s, 2 MeO); 3,26 (s, CH<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 26,31 (s, PO(OMe)<sub>2</sub>).

Diethyl-(2-furylmethyl)phosphonat (**17b**): Mit Triethylphosphit (23,8 g, 23,1 ml; *d* = 0,969); 13,35 g (30% bzgl. Furan-2-methanol). Sdp. 96–98°/0,01 Torr. *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4670. IR (Film): 3120<sub>w</sub> (CH, arom.), 2990<sub>m</sub> (CH, aliph.) 2920<sub>m</sub> (Me–O), 1590<sub>m</sub> und 1500<sub>m</sub> (C=C), 1250<sub>s</sub> (P=O), 1060–1020<sub>vs</sub> (P–O–Et), 960, 830, 740. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,35 (m, H–C(5)); 6,34, 6,25 (2m, H–C(3), H–C(4)); 4,08 (m, 2 MeCH<sub>2</sub>O); 3,25 (d, <sup>2</sup>J(P,H) = 20,8, CH<sub>2</sub>); 1,29 (dt, <sup>3</sup>J = 7,1, <sup>4</sup>J(P,H) = 0,4, 2 MeCH<sub>2</sub>O). <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,35 (dd, <sup>3</sup>J = 1,9, <sup>4</sup>J = 0,8, H–C(5)); 6,34 (dd, <sup>3</sup>J = 3,2, <sup>3</sup>J = 1,9, H–C(4)); 6,25 (dd, <sup>3</sup>J = 3,2, <sup>4</sup>J = 0,8, H–C(3)); 4,08 (dd, <sup>3</sup>J = 7,1, <sup>3</sup>J(P,H) = 10,6, 2 MeCH<sub>2</sub>O); 3,24 (s, CH<sub>2</sub>); 1,29 (t, <sup>3</sup>J = 7,1, 2 MeOCH<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 23,80 (s, PO(OEt)<sub>2</sub>).

(*E,E*)-2,2'-(Buta-1,3-dien-1,4-diyl)bis[furan] (**19**). Zu 7,96 g (71,1 mmol) K(*t*-BuO) in 100 ml abs. Toluol tropft man eine Lsg. von 3,18 g (26,1 mmol) 3-(2-Furyl)prop-enal (**18**) und 5,17 g (23,7 mmol) **17b** (bzw. 4,50 g **17a**) in 150 ml H<sub>2</sub>O-freiem Toluol innerhalb von 1 h bei 60°. Die Lsg. wird 6 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, abgekühlt, auf 400 ml H<sub>2</sub>O gegossen und unter Eiskühlung und starkem Rühren mit konz. HCl-Lsg. neutralisiert. Nach Extraktion der Mischung mit Et<sub>2</sub>O (3 × 150 ml) wird die vereinigte org. Phase mit NaCl-Lsg. (2 × 150 ml) gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und eingedampft. Der Rückstand wird aus Nitromethan umkristallisiert: 3,43 g (89%; aus **17b**) bzw. 3,10 g (70% aus **17a**) **19**. Hellgelbes kristallines Pulver. Schmp. 86–87°. IR (KBr): 3120<sub>w</sub> und 3020<sub>w</sub> (CH, arom.), 1530<sub>w</sub> (C=C), 1250<sub>s</sub> und 1140<sub>s</sub> (C–O), 1010, 980, 915, 875, 825, 785, 730. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,37 (d, <sup>3</sup>J = 1,8, H–C(6)); 6,79 (AA'BB', 2 H, H–C(1)); 6,43 (AA'BB', 2 H, H–C(2)); 6,39 (dd, <sup>3</sup>J = 3,3, <sup>3</sup>J = 1,8, 2 H, H–C(5)); 6,28 (d, <sup>3</sup>J = 3,3, 2 H, H–C(4)).

(*E,E*)-5,5'-(Buta-1,3-dien-1,4-diyl)bis[furan-2-carboxaldehyd] (**8**; Methode 2). Zu 3,72 g, (20,0 mmol) **19** in 120 ml abs. DMF werden innerhalb von 30 min bei konstant –30° (i-PrOH/Trockeneis) 12,3 g (80,0 mmol, 7,32 ml; *d* = 1,68) POCl<sub>3</sub> in 20 ml abs. DMF getropft. Nach erfolgter Zugabe lässt man innerhalb 1 h auf RT. kommen und erhitzt anschliessend 5 min auf 80°. Nach der vorsichtigen Neutralisation mit konz. NaOH-Lsg. unter Eiskühlung wird **8** durch Zugabe von 700 ml H<sub>2</sub>O ausgefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt und durch Nachwaschen mit H<sub>2</sub>O von anhaftendem Salz befreit: 4,25 g (88%) **8** als mikrokristalline goldbraune Schuppen, Schmp. 184°. Umkristallisation aus Nitromethan ergibt violettrote Nadeln.

(E,E)-5,5'-(Buta-1,3-dien-1,4-diyl)bis[*fur*an-2-methanol] (**20**). Eine Lsg. von 484 mg (2,00 mmol) **8** in 50 ml abs. EtOH und 150 ml abs. THF wird mit 0,5 ml 2N NaOH und dann unter Lichtausschluss bei 0° mit 76,0 mg (2,00 mmol) NaBH<sub>4</sub> versetzt. Nach 2 h Rühren bei RT. wird auf 150 ml H<sub>2</sub>O gegossen und mit Et<sub>2</sub>O (3 × 150 ml) extrahiert. Trocknen und Eindampfen ergeben 490 mg (99%) **20**. Goldgelbe Nadeln. Schmp. 158–159° (Zers.). UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): 357 (36800), 377 (32900). IR (KBr): 3350s und 3270s (OH, intramol.), 3110w und 3040w (CH, arom.), 2940m (CH<sub>2</sub>), 1620w und 1590w (C=C), 1430, 1345w (OH, Deform.), 1250, 1000, 980, 955, 930, 820, 790, 670 (br.). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 6,75 (AA'BB', 2 H, H-C(1)); 6,55 (AA'BB', 2 H, H-C(2)); 6,41 (d, <sup>3</sup>J = 3,2, 2 H, H-C(4) oder H-C(5)); 6,33 (d, <sup>3</sup>J = 3,2, 2 H, H-C(5) oder H-C(4)); 5,26 (t, <sup>3</sup>J = 5,4, 2 OH); 4,40 (d, <sup>3</sup>J = 5,1, 2 CH<sub>2</sub>OH). <sup>13</sup>C-NMR (62,9 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO; bzgl. ext. SiMe<sub>4</sub>): 155,6 (s, C(6), C(6')); 152,1 (s, C(3), C(3')); 126,7 (s, C(1), C(1')); 120,1 (s, C(2), C(2')); 109,8 (s, C(5), C(5')); 109,2 (s, C(4), C(4')); 55,8 (s, C(7), C(7')). EI-MS (70 eV): (246, M<sup>+</sup>), 229 (8, [M - OH]<sup>+</sup>), 215 (10, [M - CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>), 197 (30, [M - CH<sub>2</sub>OH - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (246,3): C 68,3, H 5,73; gef.: C 67,2, H 5,79.

(E,E)-{(Buta-1,3-dien-1,4-diyl)bis[*fur*an-5,2-diylmethylen]}bis[triphenylphosphonium]-dibromid (**9**). Unter Lichtausschluss werden 982 mg (4,00 mmol) **20** in 120 ml abs. DMF gelöst und bei 0° mit 2,75 g (8,00 mmol) Triphenylphosphin-hydrobromid [16] versetzt. Nach 30 min entfernt man das Eisbad und rührt noch 4 d unter Lichtausschluss bei RT. weiter. Der ausgefallene graue Niederschlag wird über eine Glasfritte abgesaugt, das Filtrat solange mit Et<sub>2</sub>O versetzt, bis sich eine leichte dauerhafte Trübung einstellt und der ausgefallene Niederschlag wiederum abgesaugt. Der vereinigte graue Niederschlag wird mit eiskaltem Et<sub>2</sub>O nachgewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet: 2,37 g (66%) **9**. Hellgraues Pulver. Schmp. 272–274° (Zers.). IR (KBr): 3060w (CH, arom.), 2850w und 2760w (CH<sub>2</sub>), 1580w und 1570w (C=C), 1480, 1435s (P-Ph), 1110s (C-O), 995, 960, 745, 725m und 685m (Ph). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO; bzgl. ext. SiMe<sub>4</sub>): 7,98–7,70 (3m, 6 Ph); 6,49 (dd, <sup>3</sup>J(3,4) = 3,3, <sup>5</sup>J(4,P) = 0,9, H-C(4)); 6,37 (dd, <sup>3</sup>J(3,4) = 3,3, <sup>4</sup>J(3,P) = 3,5, H-C(3)); 6,23 (AA'BB', H-C(2'), H-C(3')); 5,86 (AA'BB', H-C(1'), H-C(4')); 5,50 (d, <sup>2</sup>J(CH<sub>2</sub>,P), 2 CH<sub>2</sub>P). <sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO; bzgl. ext. SiMe<sub>4</sub>): 153,0 (d, <sup>4</sup>J(C,P) = 3,7, C(4), C(4')); 142,1 (d, <sup>2</sup>J(C,P) = 12,6, C(6), C(6')); 135,0 (s, 6 C<sub>p</sub>); 133,7 (d, <sup>2</sup>J(C,P) = 10,2, 12 C<sub>o</sub>); 130,0 (d, <sup>3</sup>J(C,P) = 22,7, 12 C<sub>m</sub>); 126,6 (s, C(1), C(1')); 119,5 (s, C(2), C(2')); 117,9 (d, <sup>1</sup>J(C,P) = 85,9, 6 C<sub>psb</sub>); 114,4 (d, <sup>3</sup>J(C,P) = 9,0, C(5), C(5')); 110,8 (s, C(4), C(4')); 23,3 (d, <sup>1</sup>J(C,P) = 50,4, C(7), C(7')). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO; bzgl. ext. 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg.): 21,34 (s, 2 PPh<sub>3</sub>). FAB-MS (MeOH): 212 (100, [M - 2 Br - 2 PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 262 (57, [Ph<sub>3</sub>P]<sup>+</sup>), 277 (43, [Ph<sub>3</sub>P - Me]<sup>+</sup>), 368 (22, [M - 2 Br]<sup>2+</sup>), 473 (83, [M - 2 Br - PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 735 (4, [M - 2 Br]<sup>+</sup>), 817 (6, M - Br]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>50</sub>H<sub>42</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C 66,98, H 4,72, Br 17,82; gef.: C 66,10, H 4,73, Br 17,25.

(E)-2,2'-(Ethen-1,2-diyl)bis[*fur*an] (**24**). Zur Suspension von 20,2 g (180 mmol) *K*(*t*-BuO) in 200 ml abs. Toluol werden innerhalb 1 h bei 60° eine Lsg. von 6,34 g (66,0 mmol) Furan-2-carboxaldehyd sowie 13,1 g (60,0 mmol) **17a** in 140 ml abs. Toluol getropft. Die weitere Reaktion erfolgt analog zur Herstellung von **19**: 8,43 g (88%) **24**. Hellbraunes Pulver. Schmp. 97–98°. IR (KBr): 3150, 3120, 3080 (CH, arom., olef.), 1500 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,38 (d, <sup>3</sup>J = 1,6, H-C(5), H-C(5')); 6,81 (s, Kopplung der <sup>13</sup>C-Satelliten 15,5 Hz, CH=CH); 6,40 (dd, <sup>3</sup>J = 3,3, <sup>3</sup>J = 1,6, H-C(4), H-C(4')); 6,32 (d, <sup>3</sup>J = 3,3, H-C(3), H-C(3')).

(E)-5,5'-(Ethen-1,2-diyl)bis[*fur*an-2-carboxaldehyd] (**25**). Zu 4,80 g (30,0 mmol) **24** in 180 ml abs. DMF werden 18,5 g (120 mmol, 11,0 ml; *d* = 1,68) POCl<sub>3</sub> in 30 ml H<sub>2</sub>O-freiem DMF innerhalb von 45 min bei -30° getropft. Die weitere Reaktion erfolgt analog zu **8** (Methode 2): 4,95 g (76%) **25**. Schwarzviolette Kristalle. Schmp. 256–257°. IR (KBr): 3140, 3120, 3070 (CH, arom., olef.), 2830 (CHO), 1660 (C=O), 1520 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9,60 (s, 2 CHO); 7,27 (s, CH=CH); 7,04, 7,01 (2d, je <sup>3</sup>J = 3,7, je 2 H, H-C(3), H-C(3'), H-C(4), H-C(4')).

(E)-5,5'-(Ethen-1,2-diyl)bis[*fur*an-2-methanol] (**27**). Zu 1,73 g **25** in 400 ml H<sub>2</sub>O-freiem EtOH/THF 1:3 werden 0,5 ml 2N NaOH und dann bei 0° unter Lichtausschluss 304 mg (8,00 mmol) NaBH<sub>4</sub> gegeben und 3 h bei RT. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu **20**: 1,75 g (99%) **27**. Farbloses Pulver. Schmp. > 200° (Zers.). IR (KBr): 3360s (OH), 2940, 2880w (CH<sub>2</sub>), 1620w und 1580w (C=C), 1410, 1360m (OH, Deform.), 1010, 950, 790, 750. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 6,74 (s, Kopplung der <sup>13</sup>C-Satelliten 15,9 Hz, CH=CH); 6,47, 6,33 (2d, je <sup>3</sup>J = 3,3, je 2 H, H-C(3), H-C(3'), H-C(4), H-C(4')); 5,27 (br. s, 2 OH); 4,40 (s, 2 CH<sub>2</sub>OH). EI-MS (70 eV): 220 (100, M<sup>+</sup>), 203 (28, [M - OH]<sup>+</sup>), 189 (5, [M - CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>), 173 (4), 161 (8), 145 (4).

(E)-{(Ethen-1,2-diyl)bis[*fur*an-5,2-diylmethylen]}bis[triphenylphosphonium]-dibromid (**23**). Zu 1,95 g (8,86 mmol) **27** in 100 ml abs. DMF werden bei 0° 6,10 g (17,7 mmol) Triphenylphosphin-hydrobromid gegeben. Nach 30 min wird das Eisbad entfernt und noch 3 d bei RT. weitergerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu **9**: 4,77 g (62%) **23**. Farblose, mikrokristalline Prismen. Schmp. > 300° (Zers.). IR (KBr): 3060, 3010w (CH, arom.), 2850w und 2760w (CH<sub>2</sub>), 1580w (C=C), 1480, 1435s (P-Ph), 1170s (C-O), 1080, 1060, 1030, 805, 780m und 750m (Ph). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 7,96–7,68 (m, 30 arom. H); 6,41 (dd, <sup>3</sup>J = 3,2, <sup>5</sup>J(P,H) = 0,7, H-C(4), H-C(4')); 6,35 (dd, <sup>3</sup>J = 3,2, <sup>4</sup>J(P,H) = 3,5, H-C(3), H-C(3')); 5,78 (s, CH=CH); 5,45 (d, J(P,H) = 15,2, 2 CH<sub>2</sub>).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (400 MHz,  $(\text{D}_6)$ DMSO): 7,95–7,70 (*m*, 30 arom. H); 6,40, 6,35 (2*d*, je  $^3J = 3,3$ , je 2 H, H–C(3), H–C(3'), H–C(4), H–C(4')); 5,79 (*s*, CH=CH); 5,44 (*s*, 2 CH<sub>2</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $(\text{D}_6)$ DMSO; bzgl. ext. 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg.): 21,27 (*s*, 2 PPh<sub>3</sub>). Anal. ber. für C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (870,6): C 66,2, H 4,63; gef.: C 65,4, H 4,86.

3,3'-[*(E)*-Ethen-1,2-diyl]bis(furan-5,2-diyl)]bis[*(E)*-prop-2-enal] (**22**). Unter N<sub>2</sub> werden 9,44 g (22,0 mmol) [(1,2-Dioxolan-4-yl)methyl]triphenylphosphonium-bromid und 2,16 g (10,0 mmol) **25** in 150 ml H<sub>2</sub>O-freiem DMF gelöst. Bei 80° wird eine aus 348 mg (50,0 mmol) Li-Staub und 60 ml abs. MeOH frisch bereitete Lsg. von LiOMe innerhalb von 30 min zugetropft. Man rührt 24 h bei 65° und giesst dann die abgekühlte Lsg. auf 400 ml H<sub>2</sub>O. Nach Extraktion mit Et<sub>2</sub>O (3 × 250 ml) wird die vereinigte org. Phase eingedampft und die verbleibende rote Flüssigkeit (geschützter Dialdehyd) mit 50 ml THF und mit 20 ml 2*N* HCl versetzt. Nach 3 h Rühren bei RT. wird die Lsg. auf 200 ml H<sub>2</sub>O gegossen und der spontan ausfallende rote Niederschlag unverzüglich abgesaugt. Umkristallisation aus Nitromethan ergibt 1,80 g (67%) **22**. Karminrote Nadeln. Schmp. 234°. IR (KBr): 3120<sub>w</sub> und 3060<sub>w</sub> (CH, unges.), 2820<sub>m</sub> (CHO), 2730, 1660<sub>vs</sub> (C=O), 1615<sub>m</sub> (C=C), 1560, 1500, 1380, 1280, 1120<sub>m</sub> (C–O), 1025, 960, 950, 795, 680.  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $(\text{D}_6)$ DMSO): 9,62 (*d*,  $^3J = 8,0$ , 2 CH=CHCHO); 7,56 (*d*,  $^3J = 15,2$ , 2 CH=CHCHO); 7,18 (*s*, CH=CH); 7,17, 6,87 (2*d*, je  $^3J = 3,4$ , je 2 H, H–C(3), H–C(3'), H–C(4), H–C(4')); 6,61 (*dd*,  $^3J = 15,2$ ,  $^3J = 8,0$ , 2 CH=CHCHO). EI-MS (70 eV): 268 (100, *M*<sup>+</sup>), 269 (21, [*M* + H]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (268,2): C 71,65, H 4,78; gef.: C 71,65, H 4,51.

29,30,31,32-Tetraoxapentacyclo[24.2.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>12,15</sup>.1<sup>18,21</sup>]dotriaconta-2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28-tetradecaen (**6**) durch Bis-Wittig-Reaktion. a) Allgemeine Vorschrift. In einem 1-l-Dreihalskolben (Rückflusskühler, Mariott'sches Rohr, N<sub>2</sub>-Hahn) werden 2,00 mmol Dialdehyd sowie 2,00 mmol Bis-phosphonium-Salz in 400 ml H<sub>2</sub>O-freiem DMF vorgelegt. Zur dunkelgrünen fluoreszierenden Lsg. tropft man unter Lichtausschluss bei 75° innerhalb von 20 h eine frisch bereitete Lsg. von 34,7 mg (5,00 mmol) Li-Sand in 100 ml abs. MeOH (→dunkelrot). Man rührt noch 2 h bei 75° weiter, engt die abgekühlte Lsg. auf 100 ml ein, versetzt mit 400 ml ges. NaCl-Lsg. und 100 ml ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg., extrahiert das Gemisch mit Et<sub>2</sub>O (4 × 250 ml), trocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) die vereinigten org. Phasen und dampft ein. Der verbleibende dunkelrote Feststoff wird zur Abtrennung von Triphenylphosphin-oxid an Kieselgel (45 × 3 cm) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert.

b) Aus **8** und **9**. Das aus 484 mg **8** und 1,79 g **9** nach a) erhaltene auberginefarbene Rohprodukt (160 mg) wird chromatographiert (neutr. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. I–II, 30 × 2,5, CHCl<sub>3</sub>/Petrolether (40–60) 1:1). Die erste grüne Zone enthält **6b**, die zweite graugrüne Zone **6a**. Eindampfen ergibt jeweils metallisch violett glänzende, mikrokristalline Feststoffe (**6a/6b** ca. 2:3). Schmp. > 300° (Zers.). Ausbeute 8%. UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): **6a**: 388 (176700), 500–700 (ca. 4 sh, 300–2100); **6b**: 370 (108600), 388 (155800), 500–700 (4 sh, 300–2100).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); bzgl. Lsgm. (= 53,8 ppm; s. Fig. 5 für Numerierung **6a/6b**): 156,1, 153,9, 153,7, 153,2, C(3), C(6), C(11), C(14), C(17), C(20), C(25), C(28)); 134,3 (C(9), C(22)); 126,1 (C(8), C(23)); 125,7 (C(7), C(24)); 117,24 (br. C(15), C(16)); 117,19 (C(4), C(27)); 117,07 (C(10), C(21)); 112,3 (C(1), C(2)); 111,0 (C(12), C(19)); 109,6 (C(13), C(18)); 109,0 (C(5), C(26)).

c) Aus **22** und **23**. Das aus 536 mg **22** und 1,74 g **23** nach a) erhaltene violette Rohprodukt (70 mg) wird chromatographiert (neutr. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. I–II), CHCl<sub>3</sub>/Petrolether (40–60) 1:1). Aus der graugrünen Zone wird **6c/6e** 1:1,25 isoliert. Die weitere Auftrennung in die einzelnen Isomere ist nicht möglich. Schmp. > 300° (Zers.). Ausbeute 7%.

[28]Tetraoxaphyrinogene(4.2.4.2) **6** durch McMurry-Reaktion. Unter reinstem N<sub>2</sub> wird eine Suspension von 2,84 g (43,5 mmol) Zn/Cu-Paar in 400 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF unter starkem Rühren vorsichtig mit 3,79 g (20,0 mmol, 2,19 ml; *d* = 1,73) Titan(IV)chlorid versetzt. Das heterogene Gemisch wird 3 h unter Rückfluss erhitzt (→schwarze Suspension). Unter N<sub>2</sub> werden 484 mg (2,00 mmol) **8** in 300 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF gelöst und über ein Mariott'sches Rohr innerhalb von 36 h unter Lichtausschluss zum Ti-Reagens getropft. Nach erfolgter Zugabe wird die dunkelrote Suspension noch 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT. wird mit 200 ml 10% wässr. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt. Die Suspension wird 30 min gerührt und dann filtriert. Die wässr. Phase wird mit insgesamt 200 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert, die vereinigte org. Phase mit 400 ml ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der schwarzrote Feststoff wird zur Abtrennung von polymeren Bestandteilen chromatographiert (Kieselgel, 40 × 3 cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Aus der vorauslaufenden roten Zone werden 108 mg noch stark verunreinigtes **6a** mit geringeren Anteilen **6b** und **6c** isoliert (nach MS und  $^1\text{H}$ -NMR). Schwarzer Feststoff. DCI-MS (Ni, NH<sub>3</sub>): 420 (100, *M*<sup>+</sup>), 421 (42, [*M* + H]<sup>+</sup>), 422 (14, [*M* + 2 H]<sup>+</sup>).

30,32-Dioxa-29,31-dioxoniapentacyclo[24.2.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>12,15</sup>.1<sup>18,21</sup>]dotriaconta-1(29),2,4,6,8,10,12(31)15,17,19,21,23,25,27-pentadecaen-bis(perchlorat) (**21** · 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Eine Suspension von 11,0 mg (0,10 mmol) **6a**, **6b** bzw. **6c/6e** aus der Bis-Wittig-Reaktion werden in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und bei –70° (0°) mit 68,1 mg (0,30 mmol) DDQ versetzt (Farbe der Suspension sofort schwarz). Der schwarze Niederschlag wird im schwachen Vakuum über einer Glasfritte G3 abgesaugt und mit 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen. Um die Bis-perchlorate zu gewinnen, wird der Niederschlag mit 25 ml 70% HClO<sub>4</sub>-Lsg. von der Fritte gelöst. Durch Zugabe von H<sub>2</sub>O wird **21** · 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ausgefällt

und abzentrifugiert. Zur Entfernung von Säurespuren dekantiert man die überstehende Lsg. ab, schlemmt den Niederschlag mit H<sub>2</sub>O auf und zentrifugiert erneut. Der Feststoff wird im Ölpumpenvakuum getrocknet: 11,0 mg (70%) **21** · 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Mikrokristallines schwarzgrünes Pulver. Schmp. > 300°. **21a** · 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>: UV/VIS (CF<sub>3</sub>COOH): 483 (272400), 533 (147500), 725 (10500), 737 (9000), 809 (49800), 882 (26800).

**21e** · 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/**21e'** · 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>: UV/VIS (CF<sub>3</sub>COOH): 499 (325600), 737 (14000), 755 (14000), 778 (17500), 794 (17800), 813 (14800), 830 (43400), 859 (8100), 880 (73000). FAB-MS (DMSO/Glycerin): 420 (100, [M - 2 ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 421 (52, [M + H - 2 ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 211 (64, [M - 2 ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>).

**6e** durch Reduktion von **21e/21e'**. Eine Suspension von 20,0 mg (0,03 mmol) **21e** · 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/**21e'** · 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> in H<sub>2</sub>O-freiem CHCl<sub>3</sub> wird unter einem ständigen N<sub>2</sub>-Strom und unter Eiskühlung mit 0,30 ml (204 mg, 1,02 mmol; *d* = 0,68) *N,N,N',N',N'',N''',N''''*-Octamethylethen-1,1,2,2-tetramin versetzt (sofortige intensive Rotfärbung). Man rührt noch 30 min unter N<sub>2</sub> weiter, saugt dann das bei der Reduktion gebildete Salz ab und wäscht noch mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach. Das klare dunkelrote Filtrat wird eingedampft und der Rückstand chromatographiert (neutr. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>/Petrolether 2:1). Aus der vorlaufenden grünen Zone wird **6e** isoliert. Mikrokristallines, metallisch violett glänzendes Pulver. Schmp. > 300°.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl, H. Sauer, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, G. Adolin, H. Nöth, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1211; *ibid. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1151.
- [2] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 143.
- [3] E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, H. Schmickler, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 450; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 411.
- [4] H. Iwamura, K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 17; Y. Kamata, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 139.
- [5] G. Märkl, M. Hafner, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, M. Porsch, J. Daub, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1981.
- [6] H. Ogawa, C. Fukuda, T. Imoto, I. Myamoto, Y. Taniguchi, T. Koga, Y. Nogami, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1045.
- [7] E. Fischer, H. v. Neyman, *Chem. Ber.* **1914**, *47*, 973.
- [8] D. Drechsler, G. Koppenschläger, *J. Prakt. Chem.* **1965**, *27*, 258.
- [9] H. Saikachi, H. Ogawa, K. Sato, *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, *19*, 97.
- [10] H. Saikachi, H. Ogawa, Y. Minami, K. Sato, *Chem. Pharm. Bull.* **1970**, *18*, 465.
- [11] K. Rapp (Süddeutsche Zucker AG), 'Process for Preparing Pure 5-Hydroxymethylfurfuraldehyde', Ger. Offen. DE 3, 601, 281, 23 July 1987 (CA: **1987**, *107*, 154231r).
- [12] S. Tripett, D. M. Walker, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1266.
- [13] M. Bellasoued, A. Majidi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2517.
- [14] J. E. Zanetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1065.
- [15] W. König, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 2559.
- [16] E. Reimann, E. Hargasser, *Arch. Pharm.* **1989**, *322*, 159.
- [17] F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 274.
- [18] J. F. M. Oth, J.-M. Gilles, F. Sondheimer, E. P. Woo, *J. Chem. Soc., Sect. B* **1971**, 2177.
- [19] H. Meier, H. Kretschmann, H. Kolshorn, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6847.
- [20] T. Cresp, M. V. Sargent, P. Vogel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 37.
- [21] E. Vogel, N. Jux, E. Rodriguez-Val, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1451; *ibid. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1387; N. Jux, P. Koch, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1429; *ibid. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1385; E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, H. Schmickler, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 450; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 411; E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262; *ibid. Int. Ed.* **1986**, *25*, 257.
- [22] J. E. McMurry, M. P. Fleming, L. Kees, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3255.
- [23] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 405.
- [24] A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Clark, 'Programm VAMP 5.01', *Oxford Molecular Ltd.*; M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, 'Semiempirische AM1-Methode', *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [25] 'SYBYL Molecular Modeling System (Version 6.1)' *TRIPOS Assoc.*, St. Louis, MO.
- [26] G. Märkl, T. Knott, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11763.