

170. Ein erstes Beispiel eines porphyrinoiden Fulvalens: Synthese, Struktur, ESR- und elektrochemische Untersuchungen

von Gottfried Märkl*, Markus Hafner, Peter Kreitmeier, Christian Stadler und Jörg Daub*

Institut für Organische Chemie der Universität, D-93040 Regensburg

und Heinrich Nöth* und Martin Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-80333 München

und Georg Gescheidt*

Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel, CH-4056 Basel

Prof. Dr. Fabian Gerson in Anerkennung seiner Beiträge zum Verständnis von π -Systemen gewidmet

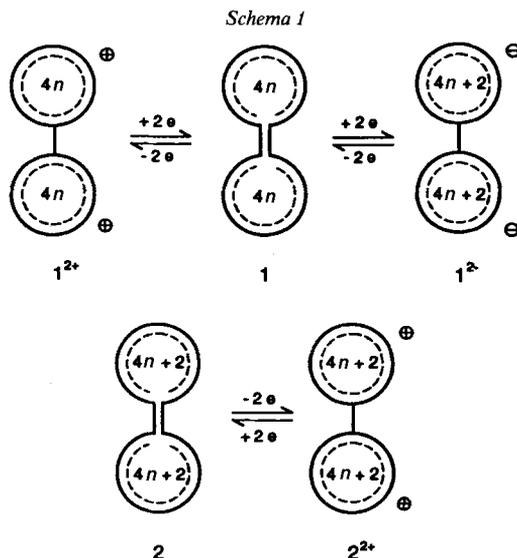
(7.VIII.97)

A First Example of a Porphyrinoid Fulvalene: Synthesis, Structure, ESR and Electrochemical Investigations

The macrocyclic tetraepoxy-1*H*-[21]annulen-1-one **4** can be synthesized by the cyclizing Wittig reaction of 5,5'-carbonylbis[furan-2-carbaldehyde] (**11**) and the bisphosphonium salt **12**, obtained from 2,2'-bifuran-5,5'-dicarboxaldehyde (**13**). According to an X-ray structure analysis, the annulene **4** is not planar in the crystal; the ¹H-NMR spectra of **4** reveal an averaged planarity with respect to the NMR timescale. The McMurry reaction of **4** yields fulvalene **3** in 43% yield as the most expanded fulvalene hitherto known. The X-ray structure analyses of **3** surprisingly establishes a 'syn'-orientation of the two rings with respect to the central C=C bond, thus forming a basket-like molecule. The ¹H-NMR spectrum confirms the averaged planarity of both macrocycles in **3**. CV and spectroelectrochemical measurements of **3** suggest a reversible two-electron reduction producing dianion **15** with two aromatic, anionic 5a,15a-didehydro-10*H*-21,22,23,24-tetraoxa-5a,15a-dihomocorrole (= tetraoxa[22]porphyrin(2.1.2.0)) ring systems containing 22 π electrons each. The formation of **15** can also be achieved chemically by reaction of **3** with metallic potassium. The dication **16** of **3** may be antiaromatic, but the exact electronic structure is dubious. ESR and ENDOR investigations on the radical cation and the radical anion of **3** indicate that the free electron is delocalized in the entire molecule.

1. Einleitung. – Von den symmetrischen $4n$ -Fulvalenen **1** ($4n \equiv$ Zahl der π -Elektronen bis zur exocyclischen Doppelbindung) sind die Pentafulvalene **1** ($n = 1$) [1] und die Nonafulvalene **1**, ($n = 2$) [1b][2] bekannt; die $(4n + 2)$ -Fulvalene **2** sind mit den Triafulvalenen **2** ($n = 0$) [3] und den Heptafulvalenen **2** ($n = 1$) [4] vertreten (Schema 1).

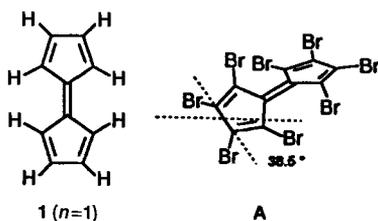
Eine allgemeine Herstellungsmethode für die Pentafulvalene **1** ($n = 1$) ist die oxidative Kupplung von Cyclopentadienylanionen mit CuCl_2 . Sie liefert zunächst die entsprechenden Dihydropentafulvalene, deren Metallierung mit BuLi die Dianionen $\mathbf{1}^{2-}$ ergibt, die sich durch erneute Oxidation mit CuCl_2 in die Pentafulvalene **1** ($n = 1$) [1] überführen lassen. Die Synthese der Nonafulvalene erfolgt auf prinzipiell gleiche Weise [2]. Der Zugang zu den Heptafulvalenen **2** ($n = 1$) gelingt durch Umsetzung eines Gemisches aus 1-, 2- und 3-Chlorcycloheptatrien mit Kalium-*tert*-butoxid als Base [4]. In **1** besitzen die Dikationen $\mathbf{1}^{2+}$ antiaromatischen und die Dianionen $\mathbf{1}^{2-}$ aromatischen Charakter,



in **2** sind die Dikationen 2^{2+} aromatisch. Die unsubstituierten Vertreter der Fulvalene sind generell thermisch instabil.

Spektroskopische und Röntgen-Struktur-Untersuchungen zeigen, dass in den Fulvalenen **1** (Gesamt- π -Elektronenzahl 10 ($n = 1$) bzw. 18 ($n = 2$)) und **2** (Gesamt- π -Elektronenzahl 6 ($n = 0$) und 14 ($n = 1$)) die π -Bindungen lokalisiert sind; die zu beobachtende Bindungsalternanz spricht eindeutig gegen aromatische Bindungsverhältnisse in den Fulvalenen [5].

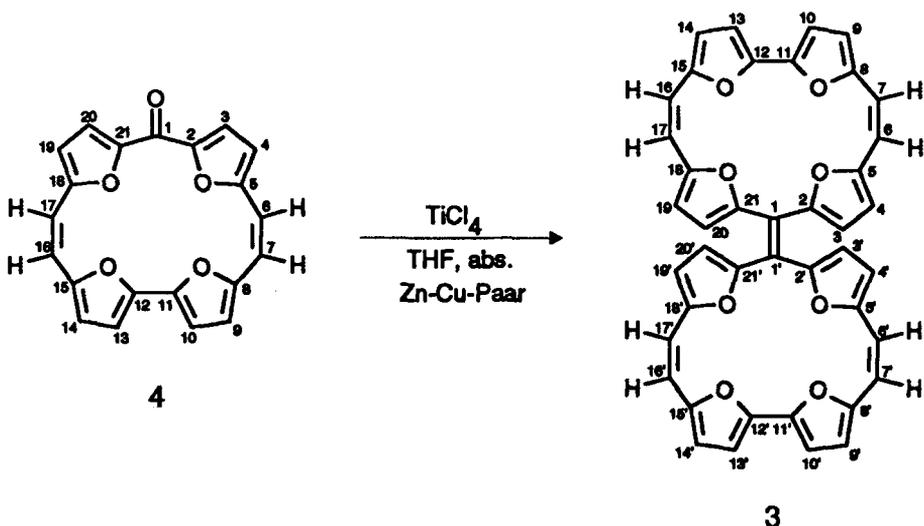
Die sterische Hinderung durch die 'ortho'-ständigen H-Atome in den unsubstituierten Fulvalenen **1** und **2** ist gering, so dass die zentralen Doppelbindungen praktisch nicht verdreht sind. Im Gegensatz hierzu sind diese im Perchlorofulvalen und im Perbromofulvalen um $36,2^\circ$ [6] bzw. $38,5^\circ$ [7] gegeneinander verdreht (s. A).



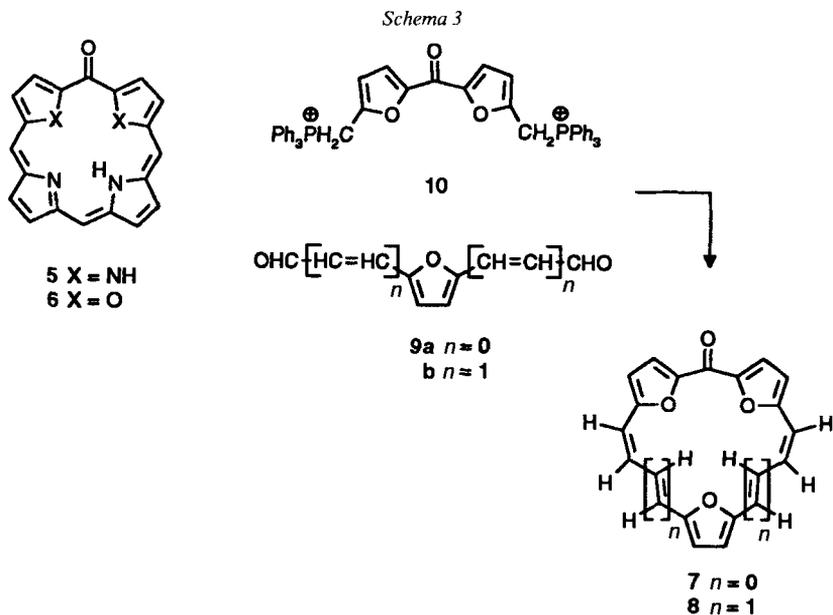
Wir berichten hier über die erste Synthese eines makrocyclischen, porphyrinoiden Fulvalens **3** mit je 21 Elektronen in seinen beiden Tetraoxa-5a,15a-dihomocorrol-Ringen sowie über dessen Chemie und Stereochemie.

Die Strategie für die Synthese des Fulvalens **3** ist die *McMurry*-Kupplung des epoxyverbrückten 1*H*-[21]Annulen-1-ons **4** ((6*Z*,16*Z*)-2,5:8,11:12,15:18,21-Tetraepoxy-1*H*-[21]annulen-1-on, *Schema 2*).

Schema 2



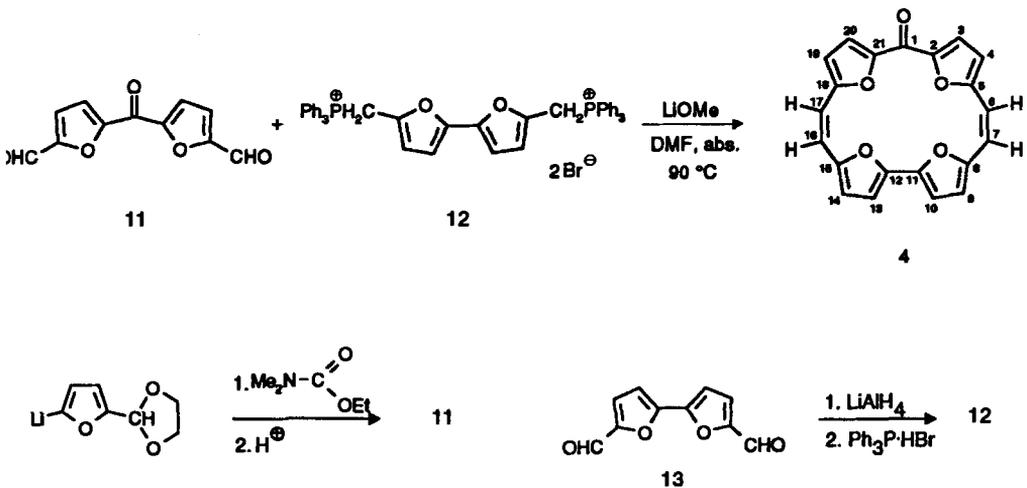
2. Ergebnisse. – 2.1. *Herstellung von (6Z,16Z)-2,5:8,11:12,15:18,21-Tetraepoxy-1H-[21]annulen-1-on (4) durch cyclisierende Wittig-Reaktion.* In der Literatur wurden bereits mehrere Porphyrinone beschrieben. *Fuhrhop* und Mitarbeiter [8] und andere Autoren [9] haben z. B. die Verbindungsklasse der Phlorinone **5** ($X = \text{NH}$) erschlossen, Systeme, deren Eisenkomplexe massgeblich am Häm-Katabolismus beteiligt sind (Schema 3). Derivate eines Dioxaporphyrins **6** ($X = \text{O}$) wurden von *Breitmaier* und Mitarbeitern [10] synthe-



tisiert. Das Triepoxy-1*H*-[17]annulenon **7** [11] und das Triepoxy-1*H*-[21]annulenon **8** [12] wurden von *Cresp* und Mitarbeitern aus den entsprechenden Dialdehyden **9** und dem aus Bisphosphoniumsalz **10** erhältlichen Bis-ylid durch cyclisierende zweifache *Wittig*-Reaktion erhalten. Bei den Porphyrinonen **5** und **6** konnte die Existenz phenolischer Tautomerer nachgewiesen werden. Die Annulenone **7** und **8** sind formal höhere Homologe des Cyclopentadienons, bei planarem Bau stellen sie also dipolare antiaromatische Systeme dar.

Das Tetraepoxy-1*H*-[21]annulen-1-on **4** wird durch eine cyclisierende doppelte *Wittig*-Reaktion des 5,5'-Carbonylbis[furan-2-carbaldehyds] **11** mit dem Bisphosphoniumsalz **12** hergestellt (*Schema 4*). Die Verbindungen **11** [11] und **12** [13][14] wurden bereits in der Literatur beschrieben. Das Ethan-1,2-diyl-Acetal des Furan-2-carbaldehyds bzw. des 5-Bromofuran-2-carbaldehyds wird nach der Metallierung mit BuLi mit *N,N*-Dimethylcarbamidsäure-ethylester zum Bisacetal von **11** umgesetzt; dessen Acetal-Spaltung liefert den Dialdehyd **11** in 49% Ausbeute. Der durch Metallierung von Furan mit BuLi und anschließende oxidative Kupplung mit CuCl₂ zugängliche 2,2'-Bifuran-5,5'-dicarbaldehyd (**13**) [15] kann nach der Reduktion mit LiAlH₄ zum Dimethanol [16] mit Triphenylphosphin-Hydrobromid in das Bisphosphoniumsalz **12** überführt werden.

Schema 4



Die cyclisierende zweifache *Wittig*-Reaktion des Dialdehyds **11** mit dem Bisphosphoniumsalz **12** zu **4** wird in abs. Dimethylformamid bei 90° mit LiOMe als Base durchgeführt. Um die Bedingungen des *Ruggli-Ziegler*'schen Verdünnungsprinzips einzustellen, wird die Base über eine Zeit von 25 h zugetropft. Nach hydrolysierender Aufarbeitung und Chromatographie (Kieselgel, CH₂Cl₂) wird das hellorange, kristalline **4** in 14% Ausbeute erhalten. Eine Lösung von **4** in CH₂Cl₂ zeigt UV/VIS-Absorptionen bei 321 und 410 nm (s. *Fig. 1*); in konz. Schwefelsäure löst sich **4** mit grüner Farbe (λ_{\max} 410 und 617). Bei planarem Bau muss hier die (C=O)-protonierte Spezies von **4** als antiaromatisches 20 π -System vorliegen.

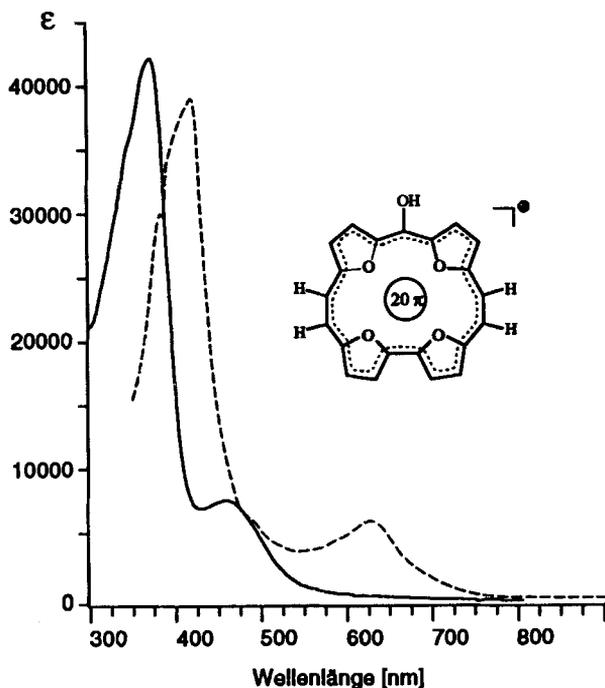


Fig. 1. UV/VIS-Spektrum von **4** in CH_2Cl_2 (—) bzw. konz. H_2SO_4 (---)

2.2. *Strukturuntersuchungen am Tetraepoxy-1H-[21]annulen-1-on 4*. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** (Fig. 2) bestätigen die Kopplungskonstanten 3J für $\text{H-C}(6)/\text{H-C}(7)$ und $\text{H-C}(16)/\text{H-C}(17)$ von 12,6 Hz die (*Z*)-Konfiguration der Ethen-Brücken. Obwohl die Röntgen-Strukturanalyse von **4** (s. unten) zeigt, dass zwei benachbarte Furanringe aus der Ringebene herausgedreht sind, besitzt die Verbindung im Bereich der NMR-Zeitskala eine Symmetrieebene, da die Ringprotonen paarweise gleiche δ -Werte besitzen.

Die Kristallstrukturanalyse von **4** (Fig. 3 und Tab. 1) belegt, dass im Kristall zwei Spezies mit unterschiedlicher Geometrie vorliegen. Während in **4a** zwei Furanringe (C(12) bis C(21)) nicht in der fiktiven Ringebene liegen, sind in **4b** gegenüber **4a** die Furanringe noch stärker aus der Ringebene herausgedreht. Die Kristallstruktur zeigt überdies, dass die geometrisch verschiedenen Annulene **4** durch H-Brücken zwischen C=O und Furan- bzw. Ethen-H-Atomen miteinander verknüpft sind¹⁾.

¹⁾ Ein Einkristall (rote Blättchen, $0,6 \times 0,45 \times 0,1$ mm) wurde auf einem Glasfaden befestigt, am Diffraktometer (Siemens P 4 mit CCD-Detektor) bei 253 K optisch justiert. Die Messungen erfolgten mit MoK_α -Strahlung. Kristallographische Daten: $a = 15,182(4)$, $b = 17,594(4)$, $c = 24,951(7)$ Å, $V = 6664,7(30)$ Å³; orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, $Z = 8$, $\mu = 0,099$ mm⁻¹, $F(000) = 2848$, $d_{\text{ber}} = 1,373$ mg/m³. Datensammlung: $2\theta = 3,26 - 45,00^\circ$ in $0 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 18$, $0 \leq l \leq 26$; 4353 gemessene Reflexe, davon 4353 symmetrieunabhängige. Strukturbestimmung: Direkte Methoden (SHELXL, V. 5), alle Nicht-H-Atome wurden isotop in die Verfeinerung nach F^2 , $R1 = 0,0649$, $wR2 = 0,1495$, $\text{GOOF}(F^2) = 1,068$ mit einbezogen.

Die Bestimmung der Kristallstruktur wurde von H.N. und M.S. durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind im *Cambridge Crystallographic Data Center*, Cambridge, England, hinterlegt und können gegen Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

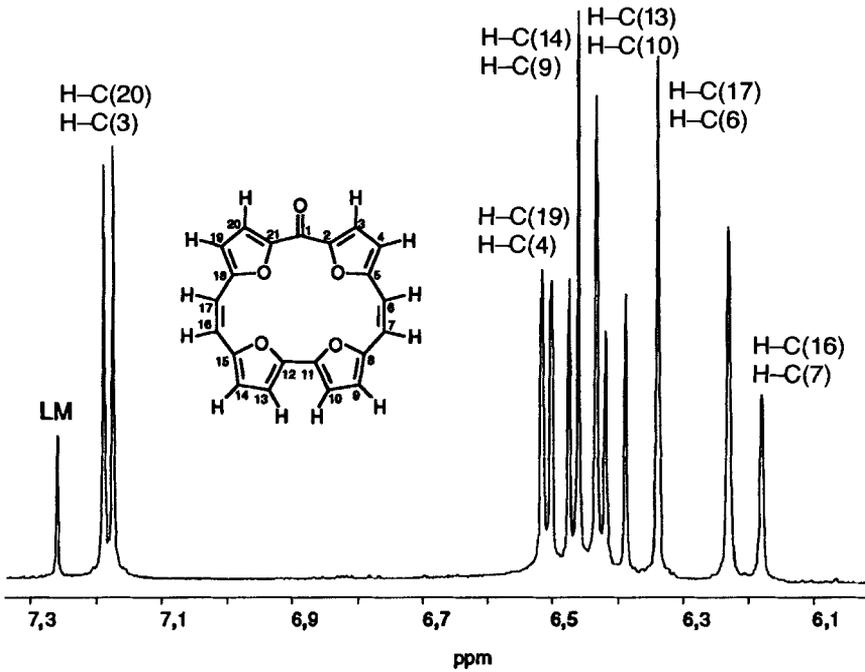


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3) von 4. LM = CHCl_3 .

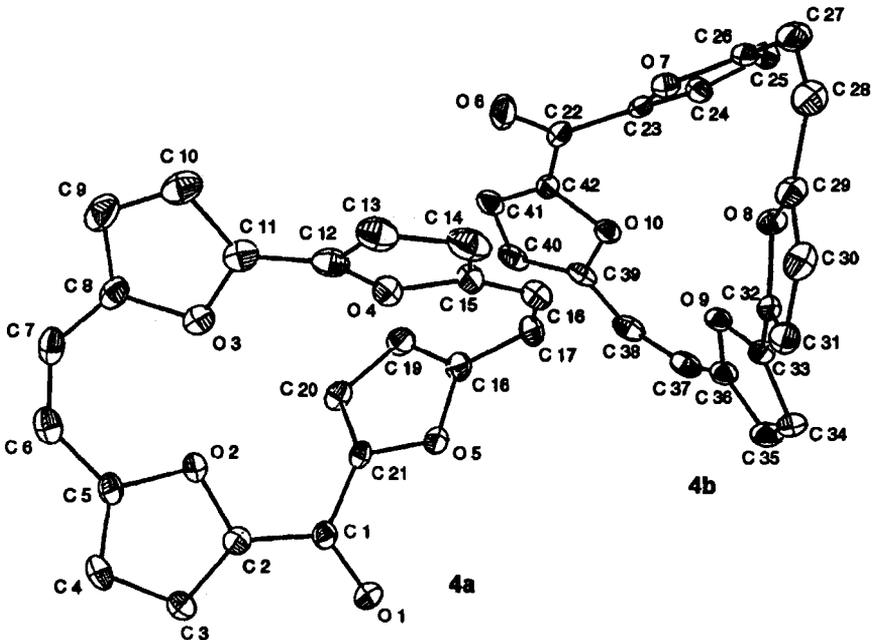
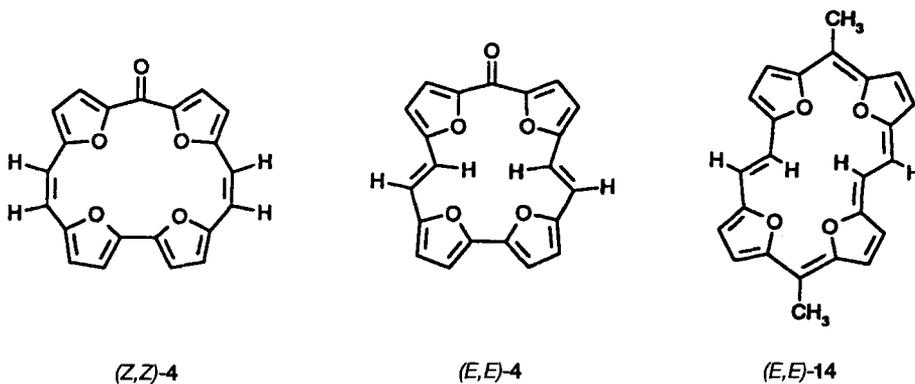


Fig. 3. Molekülstruktur der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle 4 im Kristall¹). Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Wahrscheinlichkeit; H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **4a** und **4b**

Ring 4a : O(1)–C(1) 1,235(6), O(2)–C(2) 1,377(6), O(3)–C(8) 1,384(7), O(4)–C(15), 1,391(7), O(5)–C(18) 1,380(7), O(2)–C(5) 1,371(6), O(3)–C(11) 1,377(7), O(4)–C(12) 1,386(7), O(5)–C(21) 1,360(6), C(1)–C(21) 1,475(8), C(1)–C(2) 1,444(8), C(6)–C(7) 1,349(9), C(16)–C(17) 1,330(10) Å O(1)–C(1)–C(2) 121,3(5), O(1)–C(1)–C(21) 120,9(5), C(5)–C(6)–C(7) 130,8(6), C(15)–C(16)–C(17) 129,5(7)°
Ring 4b : O(6)–C(22) 1,223(7), O(7)–C(26) 1,355(7), O(8)–C(32) 1,376(6), O(9)–C(33) 1,389(6), O(10)–C(39) 1,369(6), O(7)–C(23) 1,394(6), O(8)–C(29) 1,396(6), O(9)–C(36) 1,395(7), O(10)–C(42) 1,381(6), C(22)–C(23) 1,452(8), C(22)–C(42) 1,455(8), C(27)–C(28) 1,334(9), C(37)–C(38) 1,341(9) Å O(6)–C(22)–C(23) 123,9(6), O(6)–C(22)–C(42) 120,2(5), C(27)–C(28)–C(29) 128,8(6), C(36)–C(37)–C(38) 136,3(6)°

Semieempirische AM1-Rechnungen ergeben, dass die (*Z,Z*)-Konfiguration von **4** gegenüber der (*E,E*)-Konfiguration um *ca.* 7,5 kcal/mol begünstigt ist. Dass die Geometrie dieser Systeme offenbar sehr sensibel von Ringspannungseffekten abhängig ist, zeigt sich z. B. daran, dass Tetraepoxy[22]annulen **14** [17] ausschliesslich in der (*E,E*)-Konfiguration vorliegt. Sie ist um *ca.* 4 kcal/mol energieärmer als (*Z,Z*)-**14**.



3. Fulvalen 3. – 3.1. McMurry-Kupplung von 1H-[21]Annulen-1-on **4** zum Fulvalen **3**. Die Kupplung des makrocyclischen Ketons **4** zum Fulvalen **3** gelingt nach McMurry mit $\text{TiCl}_4/\text{Zn}/\text{Cu}$ in abs. THF. Im Gegensatz zum Ringschluss zu **4** ist hier die Beachtung des Verdünnungsprinzips nicht erforderlich. Die THF-Lösung von **4** wird in 30 min zur Suspension des niedervalenten Titans in siedendem THF getropft und weitere 2 h gerührt. Hydrolysierende Aufarbeitung und Chromatographie (Kieselgel, AcOEt/Hexan 1:1) liefern in der polaren Zone das erwartete Fulvalen **3** (Ausbeute 43%) als rote Kristalle, das im MS M^+ bei 656 zeigt, neben wenig unpolaren Tetraepoxy-1H-[21]annulen **18**, dem ($\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{CH}_2$)-Reduktionsprodukt von **4**, über das weiter unten berichtet wird.

Das UV/VIS-Spektrum des Fulvalens **3** zeigt gegenüber dem langwelligen Absorptionsmaximum des Annulenons **4** eine bathochrome Verschiebung von 65 nm (s. Fig. 4).

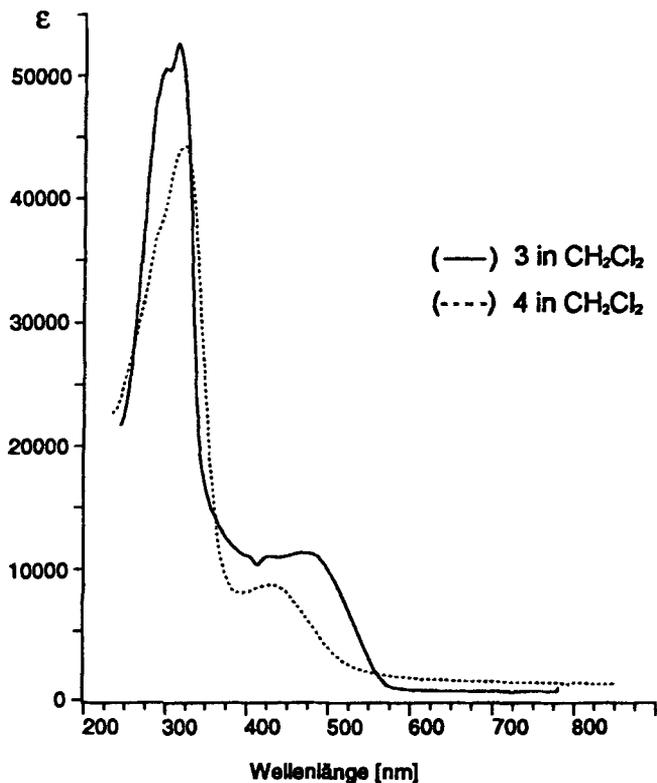


Fig. 4. UV/VIS-Spektrum von Fulvalen 3 und Annulenon 4. λ_{max} (ϵ): 3: 297 (52500), 312 (53000), 488 (14000) nm; 4: 321 (43500), 423 (10000) nm.

Dies spricht zweifelsfrei für eine elektronische Wechselwirkung der Annulenringe in 3 über die verbindende Doppelbindung hinweg. Wegen der Nichtexistenz des Cyclopentadienons ist eine vergleichende Betrachtung beim Pentalen nicht möglich. Ein Vergleich mit den UV/VIS-Spektren von Cycloheptatrienon (= Tropon, λ_{max} (Isooctan): 225 (21400), 297 (5500), 310 (4700) nm) [18] und Heptafulvalen (λ_{max} (EtOH): 234 (24000), 362 (25000) nm) [19] zeigt eine bathochrome Verschiebung von 52 nm im Fulvalen. Dieser Vergleich ist nur bedingt aussagekräftig, da es sich hier um ein Fulvalen des Typs 2 handelt.

3.2. *Strukturuntersuchungen am Fulvalen 3.* Fig. 5 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 3. Obwohl nach der Röntgen-Strukturanalyse von 3 (s. unten) das Molekül völlig unsymmetrisch gebaut ist, zeigt das relativ einfache, linienarme ^1H -NMR-Spektrum, dass 3 in der NMR-Zeitskala im Mittel eine symmetrische Struktur besitzen muss, denn die δ -Werte für die Protonen spiegelbildlich zur formalen Symmetrieebene sind identisch.

Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale erfolgte durch COSY- und NOESY-Experimente (s. *Exper. Teil*).

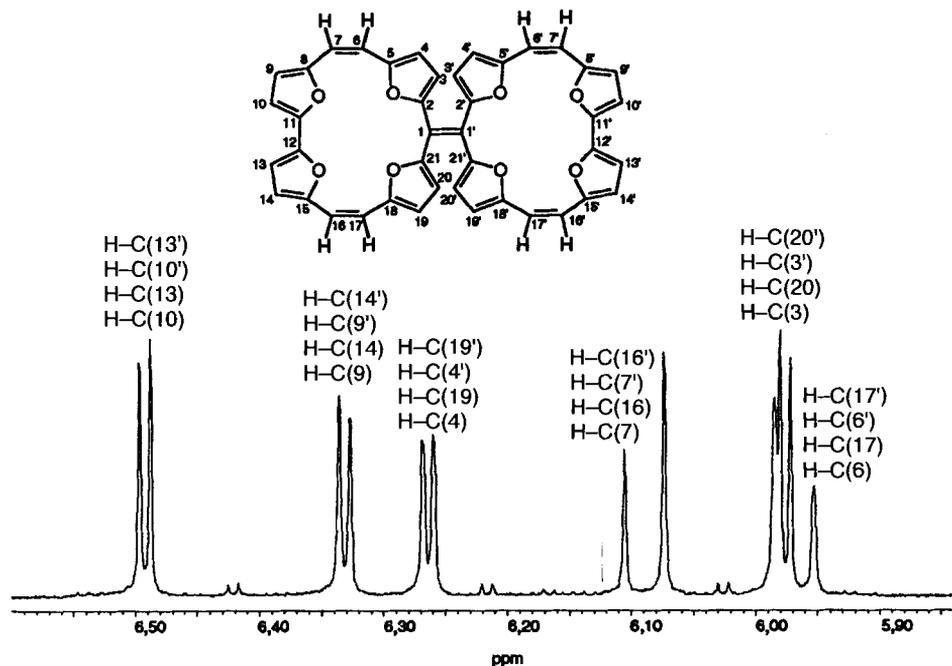


Fig. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, (D_8) THF) des Fulvalens 3. Annulen-Numerierung.

Fig. 6 zeigt die durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelte Molekülstruktur²⁾ des Fulvalens 3 in ORTEP-Darstellung, Fig. 7 die Gerüststruktur in einer Stab-Abbildung und Fig. 8 das Kalotten-Modell. In Tab. 2 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel zusammengefasst. Der Stereoplot der Elementarzelle (Fig. 9) zeigt, dass das Fulvalen 3 mit 1 mol Tetrahydrofuran kristallisiert.

Die Verdrillung der zentralen Doppelbindung in 3 ist gering ($14,9^\circ$), da sich die Furanringe aus der Ebene des Makrocyclus herausdrehen. Überraschend ist, dass die tetraoxaporphyrinoiden Ringe 'syn'-ständig zueinander angeordnet sind in einer solchen Weise, dass das Molekül praktisch eine durch die Bindung $\text{C}(1)=\text{C}(1')$ gehende Symmetrieebene besitzt. Durch die 'syn'-Anordnung erhält das Molekül die Struktur einer

²⁾ Ein Einkristall (orangerote Blättchen $0,4 \times 0,35 \times 0,08$ mm) wurde auf einem Glasfaden befestigt, am Diffraktometer (Siemens P4 mit CCD-Detektor) auf 193 K gekühlt und optisch justiert. Die Messungen erfolgten mit MoK_α -Strahlung. Kristallographische Daten: $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, Molmasse = 416,4, $a = 10,180(4)$, $b = 13,245(8)$, $c = 14,658(8)$ Å, $\alpha = 103,70(2)$, $\beta = 105,94(2)$, $\gamma = 02,77(1)^\circ$, $V = 1833(3)$ Å³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\mu = 0,092$ mm⁻¹, $F(000) = 760$, $d_{\text{ber}} = 1,321$ Mg/m³. Datensammlung: $2\theta = 3,00$ – $46,52^\circ$ in $-7 \leq h \leq 7$, $-14 \leq k \leq 14$, $-16 \leq l \leq 16$; 7343 gemessene Reflexe, davon 3951 symmetrieunabhängige ($R_{\text{int}} = 0,0323$). Strukturbestimmung: Direkte Methoden (SHELXTL, V. 5), Verfeinerung nach F^2 , H-Atome in berechneten Lagen mit fixiertem U_j , 511 Variablen, $R1 = 0,0653$, $wR2 = 0,1455$, GOOF (F^2) = 1,107. Der untersuchte Kristall enthielt THF als Solvens.

Die Bestimmung der Kristallstruktur wurde von H.N. durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind im Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt und können gegen Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

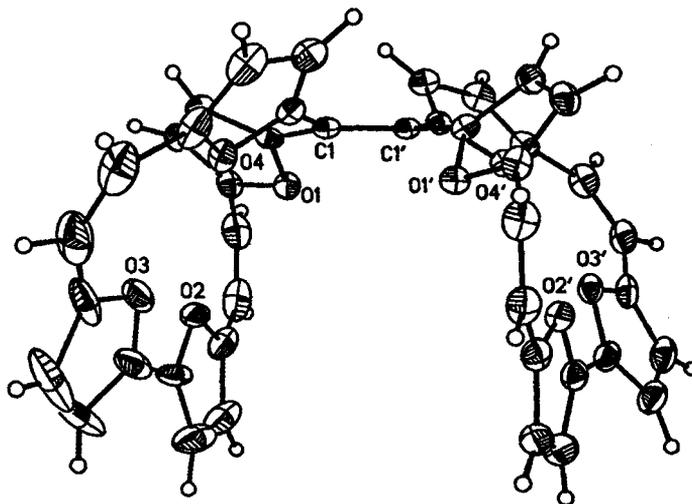


Fig. 6. Kristallstruktur von 3^2). Schwingungsellipsoide repräsentieren 25% Wahrscheinlichkeit, 5 C-Atome sind fehlgeordnet. Die Verfeinerung mit 'Splitlagen' führte aber zu keiner merklichen Verbesserung.

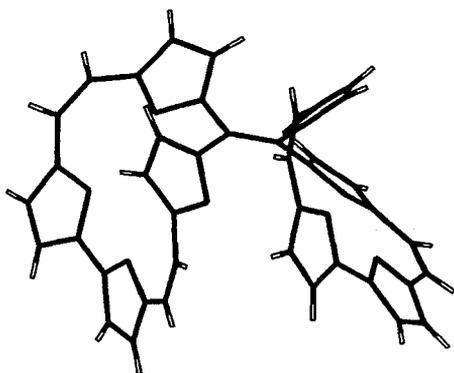


Fig. 7. 'Molecular-Framework' von 3

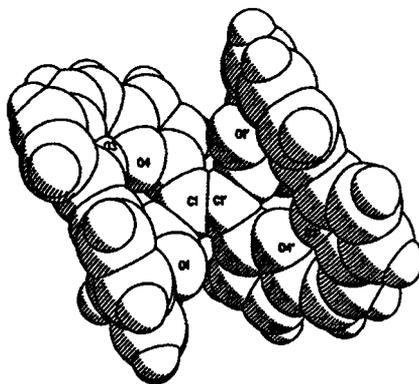


Fig. 8. Kalottenmodell von 3

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von 3

C(1)–C(1')	1,373(4)	C(1)–C(2)	1,450(4)	C(1')–C(2')	1,458(4)	C(1)–C(21)	1,463(4)	C(1')–C(21')	1,454(4)
C(2)–C(3)	1,352(4)	C(2')–C(3')	1,351(4)	C(3)–C(4)	1,419(5)	C(3')–C(4')	1,416(5)	C(4)–C(5)	1,330(4)
C(4')–C(5')	1,355(5)	C(5)–C(6)	1,458(3)	C(5')–C(6')	1,450(5)	C(6)–C(7)	1,355(7)	C(6')–C(7')	1,326(5)
C(11)–C(12)	1,423(6)	C(11')–C(12')	1,413(5)						
C(2)–C(1)–C(21)	114,7(2)	C(2')–C(1')–C(21')	115,3(3)	C(1)–C(2)–C(3)	132,9(3)	C(1')–C(2')–C(3')	132,2(3)		
C(1)–C(2)–O(1)	118,7(2)	C(1')–C(2')–O(1')	117,9(3)	C(5)–O(1)–C(2)	107,1(2)	C(5')–O(1')–C(2')	107,5(3)		
C(5)–C(6)–C(7)	121,7(4)	C(5')–C(6')–C(7')	126,0(3)						

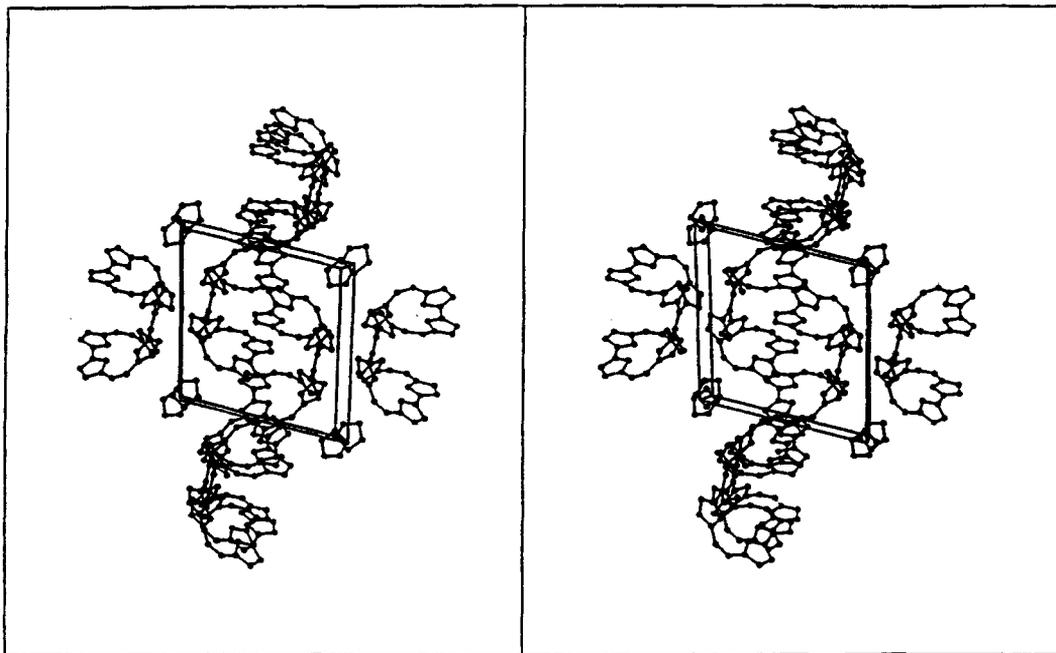


Fig. 9. Stereoplot der Elementarzelle von **3**

Tasche. Versuche, in diesem Hohlraum Kationen einzubauen, waren bislang nicht erfolgreich. Die Pyramidalisierung der zentralen Doppelbindung wurde bereits bei mehreren Heptafulvalenen sowohl mit einer *'syn'*-Orientierung der Ringe (U-Form) [20] als auch einer *'anti'*-Orientierung (S-Form) beobachtet [21]. Vom Perchloroheptafulvalen konnte sowohl die *'anti'*- [22] wie auch die *'syn'*-Konformation [23] erhalten werden.

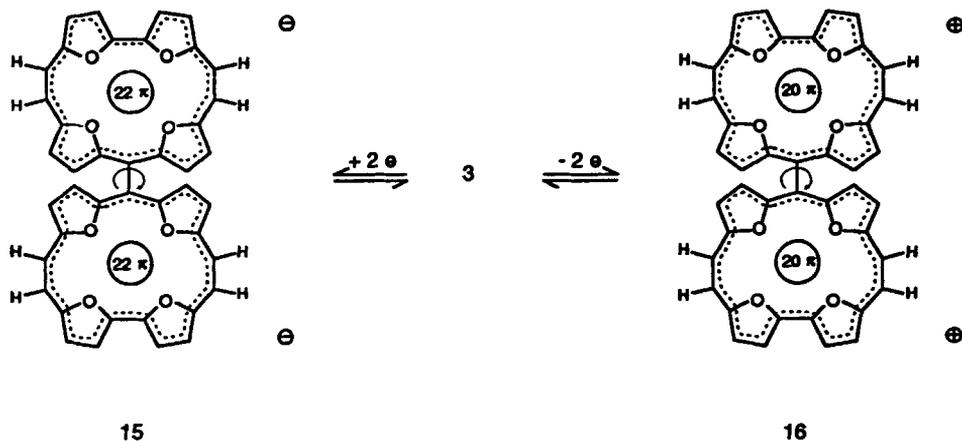
Im Kalottenmodell von **3** (Fig. 8) ist die von den beiden Tetraepoxyannulen-Ringen gebildete Tasche deutlich zu erkennen.

3.3. *CV-Messungen und Spektroelektrochemie des Fulvalens 3*. Wie einleitend diskutiert wurde, gehen die Fulvalene vom Typ **1** ($4n$ π -Elektronen) durch Aufnahme von 2 Elektronen in aromatische Systeme über, wobei jeder Ring ($4n + 2$) π -Elektronen besitzt. Da die zentrale Doppelbindung hierbei in eine Einfachbindung übergeht, sollten die Ringe jetzt frei gegeneinander drehbar sein, d. h. für das Fulvalen **3** sind bei der Aufnahme von 2 Elektronen durch Bildung des Dianions **15** zwei gegeneinander drehbare aromatische Tetraoxa-5a,15a-dihomocorrol-Anionringe (= Tetraoxa[22]porphyrin-(2.1.2.0)-Anionringe) mit je 22 Elektronen zu erwarten. Umgekehrt müsste **3** beim Entzug von 2 Elektronen das Dikation **16** mit zwei antiaromatischen Ringen zu je 20π -Elektronen liefern (Schema 5).

Fig. 10 zeigt das Spektroelektrogramm und das Cyclovoltammogramm der Reduktion von **3** zum Dianion **15**. Im Cyclovoltammogramm unter aprotischen Bedingungen³⁾

³⁾ Amel-System 5000. Ungeteilte Zelle mit Pt-Scheibenelektrode und Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode. Potentialangaben vs. Fc/Fc⁺ (Ferrocen/Ferrocenium).

Schema 5



zeigt 3 eine reversible Oxidation ($E_{1/2} = -170$ mV) und ein im elektrochemischen Sinn irreversibles Reduktionssignal (Peakpotential $E_{pc} = -2000$ mV), gefolgt von einem anodisch verschobenen und stark verbreiterten Rückoxidationssignal (Inset in Fig. 10). Lage und Gestalt dieses Signals zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit. So findet man für das Peakpotential E_{pa} Werte im Bereich von -1580 mV ($v = 1000$ mV/s) bis -1870 mV ($v = 10$ mV/s, finite Diffusionsbedingungen). Diese Befunde weisen darauf hin, dass nach dem Elektronentransfer ausgeprägte strukturelle

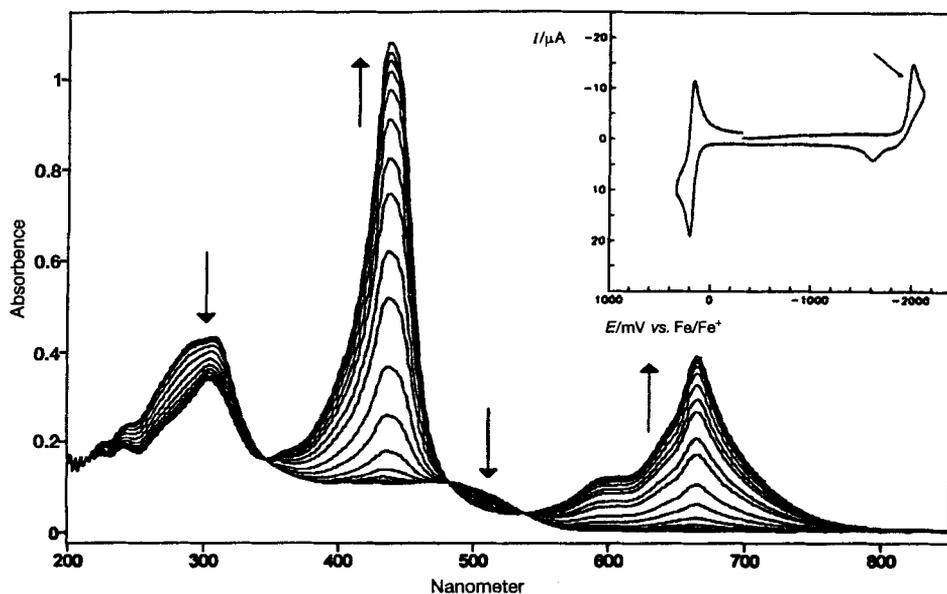


Fig. 10. Spektroelektrogramm der Reduktion von 3 zu 15 (in MeCN/0,1M $(\text{Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$); Inset: Cyclovoltammogramm von 3 (Vorschubgeschwindigkeit, 250 mV/s)

Veränderungen erfolgen, die nicht nur eine Verschiebung des Rückoxidationssignals zu positiverem Potential bewirken, sondern auch die Geschwindigkeit des Elektronentransfers verringern. Dennoch zeichnet sich **3** im 'Multisweep'-Experiment unter Dünnschichtbedingungen durch absolut stabile Cyclen aus und zeigt somit völlige chemische Reversibilität bezüglich beider Redoxprozesse.

Da die Peakpotentialseparation bei der Oxidation von **3** bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s nur 32 mV beträgt und die Flächen der drei nicht verbreiterten Signale sehr gut übereinstimmen, muss sowohl für die Oxidation als auch für die Reduktion ein Ein-Potential-Zwei-Elektronen-Transfer angenommen werden. Unter Berücksichtigung aller Befunde könnte die Redoxchemie von **3** folgendermassen erklärt werden: Die mit der Aufnahme bzw. Abgabe eines Elektrons verbundene Reorganisation des Moleküls führt zu einer Struktur, die die Übertragung eines zweiten Elektrons begünstigt, und damit zum beobachteten Ein-Potential-Zwei-Elektronen-Transfer. Diese Strukturänderung ist bei der Reduktion zu **15** besonders gross und resultiert in einer Erschwerung der Rückoxidation, die möglicherweise sogar zweistufig abläuft, im Cyclovoltammogramm durch die zusätzliche kinetische Hemmung des Elektronentransfers aber nur als stark verbreitertes Signal erscheint. Vergleichbare Ergebnisse wurden beispielsweise für die Reduktion von Bianthron zum Dianion [24] und die Oxidation eines donorsubstituierten Dibenzoheptafulvalens zum Dikation [25] erhalten.

Um nähere Informationen über die elektronische Struktur des Dikations **16** und des Dianions **15** zu erhalten, wurden beide Redoxprozesse UV/VIS-spektroelektrochemisch verfolgt, wobei das Interesse besonders dem als aromatisch postulierten Dianion **15** gilt, dessen Spektroelektrogramm in *Fig. 10* dargestellt ist. Neben der vergleichsweise schwachen Abnahme der ursprünglichen Banden sind vor allem die neu entstehenden, intensiven Absorptionssignale von **15** charakteristisch für das erhaltene Spektroelektrogramm. Mit Peakmaxima bei 438, 600 und 666 nm ähnelt das Spektrum des Dianions sehr dem eines gewöhnlichen Porphyrins, wobei im Bereich von 500 bis 1500 nm keine weiteren Banden beobachtet werden, so dass es sich bei **15** mit Sicherheit um das Dianion 5a,5'a,15a,15'a-Tetrahydro-10,10'-bi(10*H*-21,22,23,24-tetraoxa-5a,15a-dihomocorrrol)-10,10'-diid (= Bis(tetraoxa[22]porphyrin(2.1.2.0)-Anion)) handelt und nicht um eine monoanionische Radikalspezies.

Das Spektroelektrogramm des Dikations **16** (*Fig. 11*) zeigt ausser den üblichen Veränderungen im UV/VIS-Bereich überraschenderweise eine breite Bande im NIR-Bereich (*ca.* 1150 nm). Da im ESR-Spektrum nach vollständiger Oxidation keinerlei Hinweise auf eine bisradikalische Spezies gefunden werden, handelt es sich bei **16** möglicherweise um zwei durch eine σ -Bindung verknüpfte antiaromatische 20π -Makrocyclen und bei der NIR-Bande um einen gewöhnlichen π - π^* -Übergang. Dass bei Tetraoxaporphyrinen mit $4n$ π -Elektronen der HOMO-LUMO-Abstand wegen partieller Bindungslokalisation sehr klein werden kann, und somit langwellige Banden, die sich bis in den NIR-Bereich erstrecken können, auftreten, wurde bereits mehrfach gezeigt [26]. Dementsprechend könnte es sich bei der ungewöhnlichen Bande von **16** um einen ähnlichen Übergang handeln, der im Vergleich zu den Tetraoxaporphyrinen durch den 'push-pull'-Charakter an Intensität gewinnt und zu höheren Wellenlängen verschoben wird. Die exakte elektronische Struktur von **16** konnte bislang allerdings nicht aufgeklärt werden.

Von den porphyrinoiden 22π -Systemen sind nunmehr das Dianion **15**, das neutrale Tetraoxa-5a,15a-dihomoporphyrin (= Tetraoxa[22]porphyrin(2.1.2.1)) **14** und das Te-

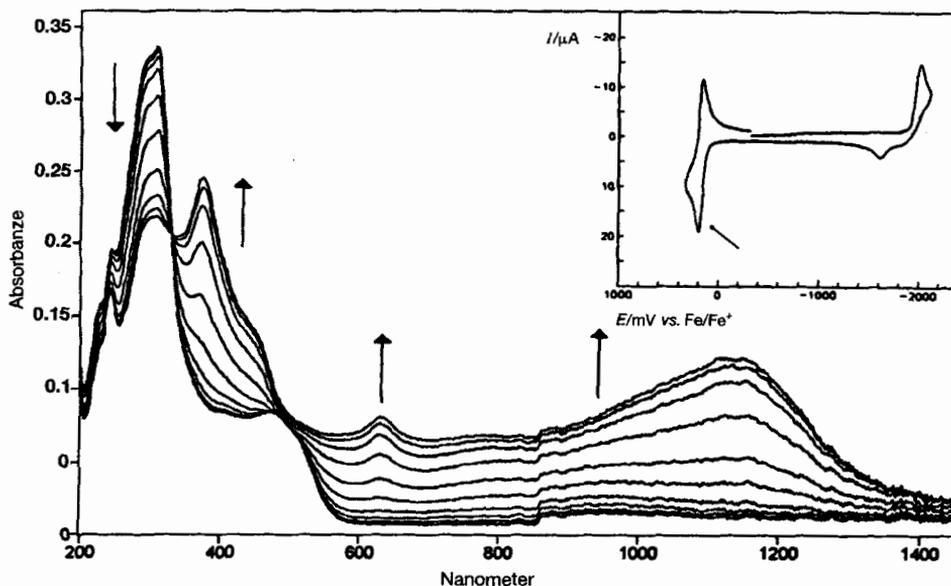
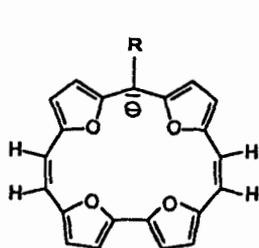
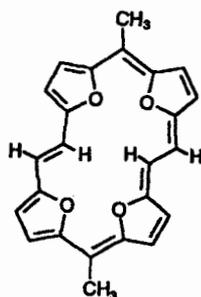


Fig. 11. Spektroelektrogramm der Oxidation von **3** zu **16** (in MeCN/0,1M $(\text{Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$); Inset: Cyclovoltammogramm von **3** (Vorschubgeschwindigkeit 250 mV/s)

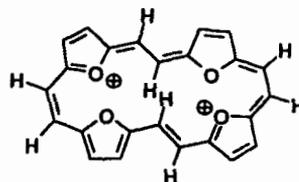
traoxa-5a,10a,15a,20a-tetrahomoporphyrin-Dikation (= Tetraoxa[22]porphyrin(2.2.2.2)-Dikation) **17** [27] bekannt. Das Tetraoxa-5a,15a-dihomocorrollyl-Anion in **15** kann als höheres Homologes des Cyclopentadienylanions (C_5H_5^-), das neutrale Tetraoxa-5a,15a-dihomoporphyrin **14**, als höheres Homologes des Benzols betrachtet werden. Das Tetraoxa-5a,10a,15a,20a-tetrahomoporphyrin-Dikation **17** ist hingegen ein Homologes des Cyclooctatetraendiyl-Dikations, das als Stammverbindung noch unbekannt ist. Das höhere Homologe des in der Reihe C_5H_5^- , C_6H_6 stehenden Cycloheptatrienylkations, das Tetraoxa-5a,10a,15a-trihomoporphyrin-Kation (= Tetraoxa[22]porphyrin(2.2.2.1)-Kation), ist bislang nicht bekannt. In Tab. 3 werden die UV/VIS-Spektren von Dianion **15** und der Tetraoxahomoporphyrine einander gegenübergestellt.



15



14



17

Tab. 3. UV/VIS-Spektren (λ_{max} [nm](ϵ)) des Tetraoxa-5a,15a-dihomocorrolyl-Anions in **15**, Tetraoxa-5a,15a-dihomoporphyrin **14** und Tetraoxa-5a,10a,15a,20a-tetrahomoporphyrin-Dikation **17**

15 (THF)	503, 531 (Soret-Banden), 602, 729, 785, 835 (Angabe der ϵ nicht möglich)
14 (CH ₂ Cl ₂)	379 (44000), 406 (194000), 428 (174000) (Soret-Banden), 500 (9600), 532 (10000), 574 (101700), 783 (4000)
17 (70% HClO ₄ -Lösung)	438 (295600), 460 (229000) (Soret-Banden), 643 (8300), 655 (12600), 666 (9300), 678 (sh, 4300), 712 (46000), 723 (30000)

3.4. *Chemische Reduktion des Fulvalens 3 zum aromatischen Dianion 15*. Die durch die CV- und spektroelektrochemischen Messungen belegte Aufnahme von 2 Elektronen unter Bildung von zwei durch eine σ -Bindung verknüpften aromatischen Tetraoxa-5a,15a-dihomocorrolyl-Anionen mit je 22 Elektronen lässt sich auch präparativ leicht verifizieren. Beim Schütteln der roten Lösung des Fulvalens in THF mit metallischem Kalium bildet sich nach wenigen Minuten eine tiefgrüne Lösung des Dianions **15**, das bei Sauerstoffausschluss stabil ist. An Luft erfolgt eine rasche Rückoxidation zum Fulvalen **3**; dieser Redoxvorgang ist mehrfach wiederholbar.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Dianions **15** bei 0–50° (Fig. 12) bestätigt, dass zwei identische, anionische, aromatische Tetraoxa-5a,15a-dihomocorrol-Systeme vorliegen. Die äusseren Perimeterprotonen in den beiden gekoppelten (4n + 2) π -Aromaten von **15** erfahren einheitlich eine Tieffeldverschiebung, die aber deutlich geringer ist als die dramatischen Tieffeldverschiebungen beim Übergang von antiaromatischen Porphyrinoiden in die aromatischen Porphyrin-Dikationen, da die negativen Ladungen in **15** gleichzeitig eine Hochfeldverschiebung bewirken, der die Tieffeldverschiebungen partiell kompensiert. Die $\Delta\delta$ -Werte für den Übergang zum aromatischen 22 π -System liegen im einzelnen zwischen 1,60 ppm für H–C(3,3′)/H–C(20,20′) bis zu 3,45 ppm für die Protonen H–C(10,10′)/H–C(13,13′) (Annulen-Numerierung) (im Gegensatz hierzu betragen die $\Delta\delta$ -Werte für die inneren Perimeterprotonen für das Tetraoxa-5a-10a,15a,20a-tetrahomoporphyrin (24 π -Elektronen) und das Tetraoxa-5a,10a,15a,20a-tetrahomoporphyrin-Dikation (22 π -Elektronen) bis zu $\Delta\delta = 20,46$ ppm! [27]).

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums beweist für **15** eine hohe Moleküldynamik. Bei + 50° ist die Dynamik beider Tetraoxa-5a,15a-dihomocorrol-Ringe so gross, dass sie in der NMR-Zeitskala planar erscheinen. Es treten 3 AB-Systeme auf, die jeweils 8 Protonen repräsentieren (z. B. H–C(3)/H–C(4), H–C(19)/H–C(20) und H–C(3′)/H–C(4′), H–C(19′)/H–C(20′) Annulen-Numerierung): Bei –90° sind die Gerüstschwingungen in den 22 π -aromatischen Ringen weitgehend eingefroren. Durch die Verdrillung der Furan-Ringe neben der vormals exocyclischen Doppelbindung zwischen C(1) und C(1′) verlieren die Furan-Protonen H–C(3,3′) und H–C(20,20′) (der Hochfeldteil des AB-Spektrums bei 7,58 und 8,84 ppm) ihre chemische Äquivalenz (**15** ist bei –90° ein axial-chirales System) und spalten auf. Bei 7,83 ppm und 7,53 ppm werden zwei breite s für H–C(3), H–C(3′), H–C(20) und H–C(20′) beobachtet. Der Tieffeldast des AB-Spektrums bei 8,84 ppm (H–C(4)/H–C(19), H–C(4′)/H–C(19′)) geht bei –90° in ein breites s über.

Bei –60° wird für die Protonen H–C(3,3′)/H–C(20,20′) nur noch ein sehr breites Signal bei 7,65 ppm beobachtet, diese Temperatur entspricht der Koaleszenztemperatur. Für die Rotationsbarriere von **15** ergibt sich hieraus ein ΔG -Wert von 41 kJ/mol.

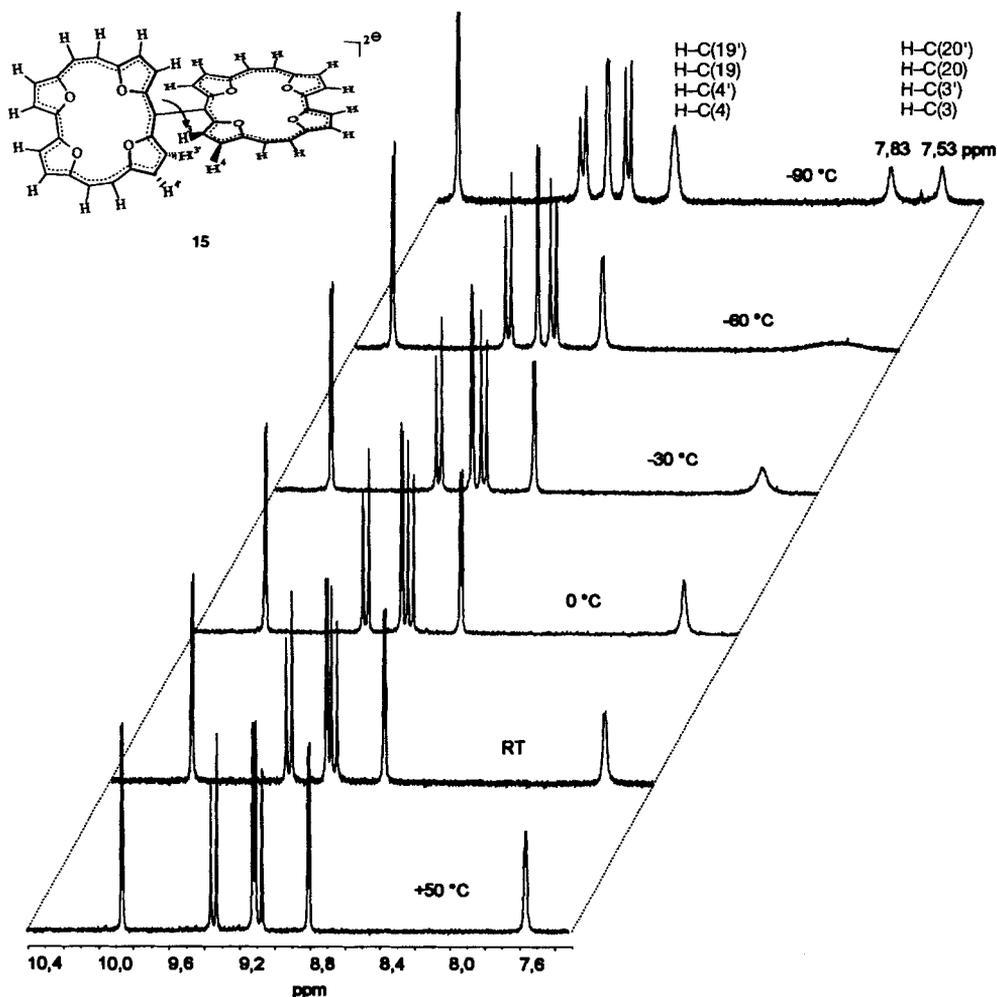


Fig. 12. ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, D_6 , THF) des Dianions **15** bei $+50^\circ$ bis -90° . Annulen-Numerierung.

3.5. ESR- und ENDOR- Untersuchungen zur Ein-Elektronen-Oxidation und Reduktion des Fulvalens **3**. Radikalkation von **3**. Nach der Oxidation des Fulvalens **3** mit $\text{Ti}(\text{O}_2\text{CF}_3)_3$ in 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol (HFP) [28] oder in CH_2Cl_2 erhält man ein schwach aufgelöstes und wenig intensives ESR-Signal. Wird die Lösung mit der neutralen Ausgangsverbindung **3** versetzt, erhöht sich die Intensität des ESR-Signals. Diese Beobachtung lässt sich folgendermassen erklären: Im Einklang mit den elektrochemischen Messungen entsteht zum überwiegenden Anteil zunächst das Dikation **16** (s. Schema 6), während das Radikalkation $3^{\cdot+}$ nur in geringer Gleichgewichtskonzentration vorliegt. Erst durch Zugabe von neutraler Ausgangsverbindung **3** erhöht sich durch Komproportionierung die ESR-Intensität.



Trotz der relativ geringen Intensität des ESR-Signals lassen sich mit Hilfe der ENDOR-Technik [29] fünf isotrope Protonen-Hyperfeinkopplungskonstanten a_H detektieren. Eine befriedigende Simulation des ESR-Spektrums gelingt nur dann, wenn jede der a_H von 0,152, 0,115, 0,058, 0,063 und 0,012 vier äquivalenten Protonen zugeordnet wird (Fig. 13).

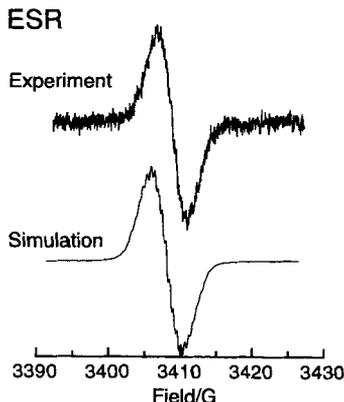


Fig. 13. Experimentelles und simuliertes (Windows LMB, NIEHS) ESR-Spektrum des Fulvalen-Radikalkations $3^{+\bullet}$.

Damit kann man annehmen, dass auf der Hyperfeinzeitskala sowohl der Spin als auch die Ladung über das gesamte π -System delokalisiert sind. Dabei korreliert die Spinverteilung mit den Mittelwerten der Orbitalkoeffizienten der beiden (nach Hückel-Rechnungen) entarteten HOMOs (Fig. 14). Der grösste Wert der a_H von 0,152 mT kann folglich den Protonen an C(6,6'), C(17,17') zugeordnet werden und die nächstkleineren a_H gehören jeweils zu H-C(4,4')/H-C(19,19'), H-C(10,10')/H-C(13,13'), H-C(9,9')/H-C(14,14') und schliesslich H-C(3,3')/H-C(20,20').

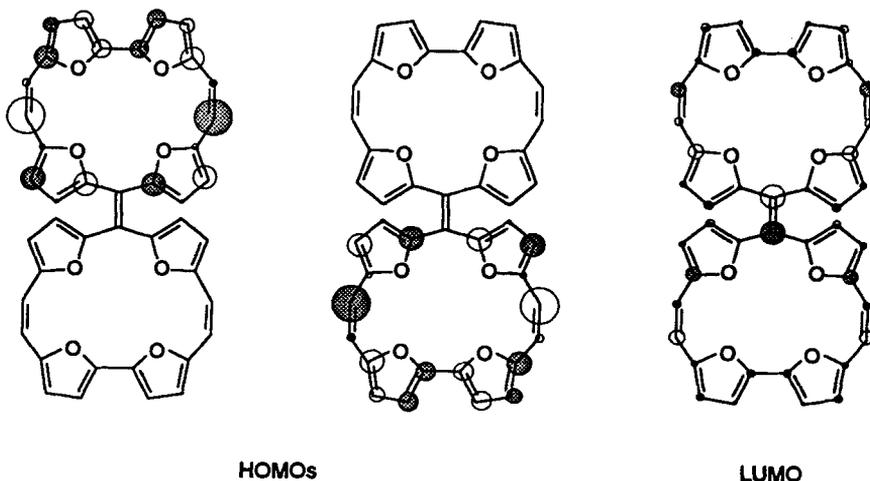


Fig. 14. Entartete HOMOs und das LUMO (rechts) des Fulvalens 3 nach Hückel-MO-Rechnungen

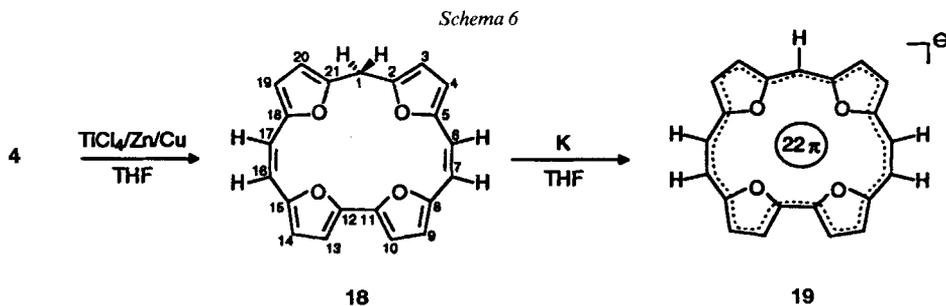
Radikalanion von 3. Bringt man eine Lösung von **3** in 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran oder Tetrahydro-2-methyl-furan in Kontakt mit einem Kaliumspiegel, wird kein ESR-Signal beobachtet. Die innerhalb des ESR-Hohlraumresonators simultan aufgenommenen Elektronenspektren [30] entsprechen denen des Dianions **15**. Komproportionierungsversuche, wie sie sich für das Radikalkation als erfolgreich erwiesen haben, führen nicht zum Erfolg. Nur im Lösungsmittelgemisch 1,2-Dimethoxyethan/Hexamethylphosphorsäure-triamid(HMPA) gelingt es, – wenn auch nur wenig intensive und unaufgelöste – ESR-Spektren zu beobachten. Die Anwendung der ENDOR-Technik zeigt, dass die a_H von 0,098, 0,058, 0,038 und 0,056 zur ESR-Spektrenbreite von *ca.* 1,1 mT beitragen. Diese Spektrenbreite wird erreicht, wenn man annimmt, dass jeder dieser a_H -Werte zu vier äquivalenten Protonen gehört. Dieser Parametersatz steht in sehr guter Übereinstimmung zum *Hückel*-berechneten LUMO von **3**. Die wesentlich kleineren a_H für das Radikalanion ergeben sich dadurch, dass im LUMO von **3** der grösste Anteil der Spinpopulation an den Fulven-C-Atomen C(1) und C(1') angesiedelt ist (Annulen-Numerierung). Da diese C-Atome keine H-Atome tragen, ist dieser Anteil der Spinpopulation nicht über das ^1H -ESR- und ENDOR-Spektrum detektierbar.

Spezies, welche zwei Elektronen bei annähernd gleichem Potential aufnehmen können, zeigen oft das hier gezeigte Verhalten [31]. Nur wenn man ein Lösungsmittel wählt, welches das Gegenion stark abschirmt, erreicht man im Gleichgewicht Neutralsubstanz \rightleftharpoons Radikalanion \rightleftharpoons Dianion eine ausreichend hohe Radikalkonzentration, um ein ESR-Spektrum aufzunehmen.

Radikationen. Die Beobachtung, dass nur unter gewissen Bedingungen ESR-Spektren der Radikationen von **3** aufgenommen werden können, bestätigen eindeutig die Schlüsse, welche sich aus den spektroelektrochemischen Messungen ergeben. Die Bildung der Dianionen ist für **3** stark bevorzugt. In den intermediär auftretenden Radikationen ist auf der Hyperfein-Zeitskala der Spin und die Ladung im gesamten π -System delokalisiert. Nach den Rechnungen ist die Spinpopulation vor allem an die C-Atome des Perimeters gebunden.

Sehr ähnliche Strukturen wurden auch für verwandte Tetraoxaporphyrinoide [26][32] aufgezeigt.

4, 5a,15a-Didehydro-10H-21,22,23,24-tetraoxa-5a,15a-dihomocorrol (18) durch Reduktion von Tetraepoxy[21]annulen-1-on 4 mit dem McMurry-Reagens. – Die Chromatographie des Reaktionsprodukts der McMurry-Kupplung von **4** liefert neben dem roten Fulvalen **3** noch ein zweites, oranges Reaktionsprodukt **18** (s. oben), bei dem es sich nach den analytischen und spektroskopischen Daten um das Reduktionsprodukt des Ketons **4** handelt (*Schema 6*). Der Kohlenwasserstoff **18** kann als höheres Homologes des Cyclo-



pentadiens und des Cyclononatetraens betrachtet werden, durch Deprotonierung geht **18** in das aromatische Tetraoxa-5a,15a-dihomocorrol-Anion (22π -Elektronen) **19** über. Über die Chemie von **18/19** wird gesondert berichtet.

Experimenteller Teil

Allgemeines. UV/VIS-Spektren: Spektrometer Hitachi U-200, 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) bzw. -WM-250-Spektrometer (^1H 250,13 MHz); δ in ppm bzgl. SiMe_4 (= 0 ppm), J in Hz. MS: Spektrometer Finnigan-MAT-311A und -1125 (EI) bzw. Finnigan-MAT-95 (FAB, FD); m/z (rel. Int. %).

Berechnungen. Die quantenmechanischen Berechnungen erfolgten auf semiempirischem AM1-Niveau [33] mit RHF-Formalismus ohne Symmetrie-Restriktionen. Alle gefundenen stationären Punkte wurden durch Schwingungsanalysen charakterisiert.

5,5'-Carbonylbis[furan-2-carbaldehyd] (11) [11]. Bei -78° werden zu 52,1 ml (83,3 mmol) BuLi (Unterschuss) in 60 ml THF unter N_2 14,0 g (100 mmol) 2-(Furan-2-yl)-1,3-dioxolan [34] in 15 ml THF getropft und 2 h gerührt. Hierauf werden 5,86 g (50,0 mmol) *N,N*-Dimethylcarbaminsäure-Ethylester zugetropft. Über Nacht (10 h) lässt man auf RT. kommen und rührt dann noch ca. 4 h weiter. Es wird mit 60 ml ges. NH_4Cl -Lsg. hydrolysiert und das THF weitgehend abgedampft. Dabei fällt ein Grossteil des Bis-acetals von **11** aus und wird über einen Bücher-Trichter abgesaugt. Aus der wässr. Phase wird durch Ausschütteln mit Et_2O weiteres Produkt erhalten. Das Bis-acetal wird bei 40° in 100 ml Aceton gelöst und mit 50 ml 10% HCl-Lsg. versetzt. Nach ca. 15 min fällt ein hellbrauner Niederschlag aus, der aus Aceton umkristallisiert wird: 10,7 g (49%) **11**. Schmp. $186\text{--}187^\circ$ ([11]: Schmp. $189\text{--}191^\circ$).

2,2'-Bifuran-5,5'-dicarbaldehyd (13) [11]. Bei -78° werden zu 19,6 g (140 mmol) 2-(Furan-2-yl)-1,3-dioxolan in 100 ml abs. THF unter N_2 innerhalb von 30 min 74,6 ml (117 mmol) BuLi zugetropft. Das Gemisch wird noch 1 h gerührt und dann mit 21,2 g (158 mmol) CuCl_2 in kleinen Portionen versetzt. Über Nacht (10 h) lässt man auf RT. kommen und rührt dann noch 1 h bei 50° . Es wird mit 60 ml MeOH hydrolysiert und auf 150 ml ges. NH_4Cl -Lsg. gegossen. Mit ca. 50 ml konz. NH_3 -Lsg. wird der entstandene Niederschlag in Lsg. gebracht und die Mischung mehrmals mit Et_2O ausgeschüttelt. Die org. Phase wird mit H_2O bis zur pH-Neutralität gewaschen und dann eingedampft. Das verbleibende schwarz-braune Öl wird in 50 ml THF aufgenommen und mit 150 ml 10% HCl-Lsg. versetzt. Der ausfallende gelbe Dialdehyd wird i. HV. getrocknet: 6,44 g (48%) **13**. Gelbbrauner Feststoff. Schmp. $257\text{--}261^\circ$.

2,2'-Bifuran-5,5'-dimethanol [13][14][16]. Eine Suspension von 1,90 g (10,0 mmol) **13** wird unter Lichtausschluss, N_2 , Eisbadkühlung und Rühren (KPG-Rührer) zu 0,91 g (24,0 mmol) LiAlH_4 in 20 ml abs. THF getropft. Man erhitzt 1 h unter Rückfluss zum Sieden und hydrolysiert das erhaltene Gemisch vorsichtig mit ca. 30 ml Wasser. Nach dem Abtrennen der ausgefallenen Hydroxide dampft man das THF weitgehend ab, nimmt in 100 ml Et_2O auf und extrahiert die wässr. Phase noch $2 \times$ mit Et_2O . Trocknen der vereinigten org. Phasen (Na_2SO_4) und Abdampfen ergeben 1,88 g (97%) 2,2'-Bifuran-5,5'-dimethanol. Hellgelbe Nadeln. Schmp. $142\text{--}143^\circ$ ([16]: Schmp. $132\text{--}137^\circ$).

{[2,2'-Bifuran]-5,5'-diylbis(methylen)}[triphenylphosphonium-bromid] (12) [13][14]. Unter Lichtausschluss und N_2 werden 1,17 g (6,00 mmol) 2,2'-Bifuran-5,5'-dimethanol mit 4,12 g (12,0 mmol) Triphenylphosphoniumbromid in 85,0 ml abs. MeCN 5 d unter Rückfluss gekocht. Dann wird auf RT. abgekühlt, das Produkt abgesaugt und mit Et_2O gewaschen. Das hellbraune Pulver wird im Ölpumpenvakuum getrocknet: 2,79 g (55%) **12**. Schmp. $> 300^\circ$ ([13]: Schmp. 220° (Zers.); Ausb. 22,4%).

(2Z,4Z,6Z,8Z,10Z,12Z,14Z,16Z,18Z,20Z)-2,5:8,11:12,15:18,21-Tetraepoxy-1H-[21]annulen-1-on (4). Zu 436 mg (2,00 mmol) **11** und 1,69 g (2,00 mmol) **12** in 400 ml abs. DMF unter N_2 wird bei 90° eine frisch bereitete Lsg. von 34,7 mg (5,00 mmol) Li-Sand in 100 ml abs. MeOH über ein Mariott'sches Rohr innerhalb von 25 h zugetropft. Hierauf wird mit 20 ml ges. NH_4Cl -Lsg. hydrolysiert und das MeOH/DMF abgedampft. Nach Trocknen i. HV. wird chromatographiert (Kieselgel, CH_2Cl_2) und aus CH_2Cl_2 /Petroether umkristallisiert: reines **4** (97 mg, 14%). Hellorange Nadeln. Schmp. $178\text{--}180^\circ$. UV/VIS (CH_2Cl_2): 321 (43500), 423 (10000). UV/VIS (konz. H_2SO_4): 410 (40000), 617 (6000); Fig. 1, IR (CCl_4): 1545 (s, C=O). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 7,18 ($d'(AB)$, $^3J = 3,6$, H-C(3), H-C(20)); 6,51 ($d'(AB)$, $^3J = 3,6$, H-C(4), H-C(19)); 6,47 ($d'(AB)$, $^3J = 3,6$, H-C(9), H-C(14)); 6,43 ($d'(AB)$, $^3J = 3,6$, H-C(10), H-C(13)); 6,37 ($d'(AB)$, $J = 12,6$, H-C(6), H-C(17)); 6,21 ($d'(AB)$, $J = 12,6$, H-C(7), H-C(16)). EI-MS (70 eV): 344 (100, M), 316 (13, [M - CO] $^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (344,3): C 73,25, H 3,51; gef.: C 72,72, H 3,73.

5a,15a-Didehydro-10-(5a,15a-didehydro-10H-21,22,23,24-tetraoxa-5a,15a-dihomocorrol-10-yliden)-10H-21,22,23,24-tetraoxid-5a,15a-dihomocorrol (= (all-Z)-2,5:2',5':8,11:8',11':12,15:12',15':18,21:18',21'-Octaepoxy-1,1'-bi-21H-[21]annulenylyliden; 3). Zu 572 mg (8,76 mmol) Zn/Cu-Paar in 50 ml abs. THF unter N₂ werden bei RT. mit einer Spritze 0,640 ml (5,84 mmol; *d* = 1,73) TiCl₄ zugegeben. Nach 30 min Erhitzen zum Sieden bildet das niedervalente Titan eine schwarze Suspension. In der Siedehitze werden nun über ein Mariott'sches Rohr 200 mg (0,584 mmol) 4 in 100 ml abs. THF innert 0,5 h zugetropft. Nach weiteren 2 h wird auf RT. abgekühlt und mit 100 ml 10% K₂CO₃-Lsg. versetzt. Aus der Mischung wird die rote THF-Phase mit insgesamt 400 ml Et₂O ausgeschüttelt und getrocknet (Na₂SO₄). Nach Eindampfen und Versetzen mit Petrolether (40/60°) erhält man einen roten Feststoff, der chromatographiert wird (Kieselgel, CH₂Cl₂). Nach dem Versetzen mit Petrolether (40/60°) scheidet sich ein roter Feststoff ab (95 mg; Schmp. 130–135°; gemäss MS ein Gemisch). Chromatographie (Kieselgel, AcOEt/Hexan 1:1) ergibt, neben Spuren (3%) orangefarbenem 18, 82 mg (43%) polareres 3.

3: orangefarbene Kristalle, Schmp. > 300° (Zers.). UV/VIS (CH₂Cl₂): 297 (52000), 312 (53000), 488 (14000). ¹H-NMR (400 MHz, (D₈)THF; Annulen-Numerierung): 6,49 ('*d*' (AB), ³J = 3,5, H-C(10), H-C(13), H-C(10'), H-C(13')); 6,33 ('*d*' (AB), ³J = 3,5 H-C(9), H-C(14), H-C(9'), H-C(14')); 6,26 ('*d*' (AB), ³J = 3,4, H-C(4), H-C(19), H-C(4'), H-C(19')); 6,09 ('*d*' (AB), ³J = 12,7, H-C(7), H-C(16), H-C(7'), H-C(16')); 5,98 ('*d*' (AB), ³J = 3,4, H-C(3), H-C(20), H-C(3'), H-C(20')); 5,97 ('*d*' (AB), ³J = 12,7, H-C(6), H-C(17), H-C(6'), H-C(17')). FD-MS (CH₂Cl₂): 656,3 (100, M⁺). Anal. ber. für C₄₂H₂₄O₈ · C₄H₈O · C₄₆H₃₂O₉ (778,7): C 75,81, H 4,42; gef.: C 75,29, H 4,01.

18: Schmp. 166–168°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 281 (30700), 294 (29900), 310 (41300), 323 (48400), 446 (4000). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃; Annulen-Numerierung): 6,45 ('*d*' (AB), ³J = 3,5, H-C(10), H-C(13)); 6,23 ('*d*' (AB), ³J = 3,5, H-C(9), H-C(14)); 6,11 ('*d*' (AB), ³J = 3,2, H-C(4), H-C(19)); 5,97 ('*d*' (AB), ³J = 3,2, H-C(3), H-C(20)); 5,81 (*s*, ³J = 12,3⁴), H-C(6), H-C(7), H-C(16), H-C(17) (*s*, 2 H-C(1)). EI-MS (70 eV): 330,1 (100, M⁺), 164,9 (15, M²⁺).

5a,5'a,15a,15'a-Tetradehydro-10,10'-bi(10H-21,22,23,24-tetraoxa-5a,15a-dihomocorrol)-10,10'-diid (15). In einem NMR-Röhrchen werden etwa 5,00 mg 3 in (D₈)THF gelöst und unter Ar mit überschüssigem metallischem K versetzt. Nach kurzem Schütteln der roten Lösung bzw. Behandeln im Ultraschallbad bildet sich eine tiefgrüne Lösung des Dianions 15. Durch Behandeln mit Luftsauerstoff wird das Dianion wieder quantitativ zum Fulvalen 3 zurückoxidiert. ¹H-NMR (400 MHz, (D₈)THF; Annulen-Numerierung): 9,94 ('*d*' (AB), ³J = 4,1, H-C(10), H-C(13), H-C(10'), H-C(13')); 9,39 ('*d*' (AB), ³J = 13,3, H-C(6), H-C(17), H-C(6'), H-C(17')); 9,17 ('*d*' (AB), ³J = 4,1 H-C(9), H-C(14), H-C(9'), H-C(14')); 9,13 ('*d*' (AB), ³J = 13,3, H-C(7), H-C(16), H-C(7'), H-C(16')); 8,84 (*d* (AB), ³J = H-C(4), H-C(19), H-C(4'), H-C(19')); 7,58 (br. *s*, H-C(3), H-C(20), H-C(3'), H-C(20')). ¹H-NMR (–90°, 400 MHz, (D₈)THF; Annulen-Numerierung): 10,29 ('*d*' (AB), ³J = 3,9, H-C(10), H-C(13), H-C(10'), H-C(13')); 9,58 (*d*, AB, ³J H-C(6), H-C(17), H-C(16'), H-C(17')); 9,44 ('*d*' (AB), ³J = 3,9, H-C(9), H-C(14), H-C(9'), H-C(14')); 9,32 ('*d*' (AB), ³J = 13,4, H-C(7), H-C(16), H-C(7'), H-C(16')); 9,05 (br. *s*, H-C(4), H-C(19), H-C(4'), H-C(19')); 7,83, 7,53 (2*s*, je 2 H, H-C(3), H-C(20), H-C(3'), H-C(20')).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) A. Escher, W. Rutsch, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1644; b) K. Hafner, S. Braun, T. Nakazawa, H. Tappe, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *41*, 3507; c) W. B. De More, H. O. Pritchard, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5874.
- [2] A. Escher, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1623.
- [3] R. Neidlein, V. Poignee, W. Kramer, C. Glück, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 735; B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 305.
- [4] B. L. Duell, W. M. Jones, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4901; K. Untch, 'International Symposium on the Chemistry of Non-Benzoid Aromatic Compounds', Sendai, Japan, 1970.
- [5] H. L. Ammon, G. L. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2326.
- [6] H. L. Ammon, G. L. Wheeler, I. Agranat, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2695.
- [7] H. L. Ammon, L. Fallon, R. West, V. N. M. Rao, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1974**, *30*, 2407.
- [8] J.-H. Fuhrhop, S. Besecke, J. Subramanian, Ch. Mengersen, D. Riesner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 7141.

⁴) Die Brückenprotonen H-C(6), H-C(7), H-C(16) und H-C(17) haben zufällig die gleiche chemische Verschiebung und erscheinen deshalb im Spektrum nur als *s*. Die Kopplungskonstante wurde aus den ¹³C-Satelliten bestimmt.

- [9] A. H. Jackson, G. W. Kenner, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 302; R. Tenhunen, H. Marver, N. R. Pimstone, W. F. Trager, D. Y. Cooper, R. Schmid, *Biochemistry* **1972**, *11*, 1716.
- [10] R. Rusch, A. Gast, E. Breitmaier, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 1157.
- [11] T. M. Cresp, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1457; b) *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 2961; c) R. Grigg, J. A. Knight, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 976.
- [12] T. M. Cresp, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 2145.
- [13] T. M. Cresp, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 1786.
- [14] G. Märkl, M. Hafner, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, M. Porsch, J. Daub, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1981.
- [15] G. Märkl, Th. Knott, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11763; s. auch Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 321; Th. Kauffmann, H. Lexy, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3667.
- [16] A. M. Osipov, L. P. Metlova, N. V. Baranova, E. S. Rudakov, *Ukr. Khim. Zh.* **1978**, *44*, 398; engl. Übersetzung im *Ukr. J. Chem.*
- [17] R. Ehrl, Dissertation, Universität Regensburg, 1997.
- [18] W. von E. Doering, F. L. Detert, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 876.
- [19] W. M. Jones, C. L. Ennis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6391; W. von E. Doering, in 'Theoretical Organic Chemistry. The Kekule Symposium', Academic Press, New York, 1959.
- [20] H. M. Hügel, D. P. Kelly, A. R. Browne, B. Halton, P. T. Milson, A. D. Woodhouse, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 2340.
- [21] W. T. Robinson, E. J. Ditzel, H. M. Hügel, D. P. Kelly, B. Halton, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5003; R. E. Banks, N. D. Venayak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 900.
- [22] T. Asao, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4379; M. Ishimori, R. West, B. K. Teo, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7101; s. auch R. Thomas, P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1972**, *28*, 1800.
- [23] H. M. Hügel, E. Horn, M. R. Snow, *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 383.
- [24] D. H. Evans, R. W. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5057; D. H. Evans, K. M. O'Connell, in 'Electroanalytical Chemistry', Ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, New York, 1986, Vol. 14.
- [25] R. Hahn, J. Salbeck, J. Daub, *Chimia* **1988**, *42*, 107.
- [26] R. Bachmann, F. Gerson, G. Gescheidt, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10855; R. Bachmann, F. Gerson, C. Pütz, E. Vogel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 541.
- [27] G. Märkl, H. Sauer, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, G. Adolin, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1211; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1151.
- [28] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 1735.
- [29] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, 'Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution', VCH, Weinheim, 1988.
- [30] G. Gescheidt, *Rev. Sci. Instr.* **1994**, *65*, 2145.
- [31] F. J. Smentowski, G. R. Stevenson, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 340; G. R. Stevenson, M. Colon, I. Ocasio, J. G. Concepcion, A. M. Block, *ibid.* **1975**, *79*, 1685; L. Echegoyen, J. Nieves, R. Maldonado, A. Alegria, G. R. Stevenson, R. C. Reiter, G. Clark, *ibid.* **1986**, *90*, 1241.
- [32] R. Bachmann, F. Gerson, G. Gescheidt, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10286; *ibid.* **1992**, *114*, 10855.
- [33] A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Clar, 'Programm VAMP 5.01', Oxford Molecular Ltd.; M. J. S. Dewar, E. G. Zebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart 'Semiempirische AM1-Methode', *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [34] A. Hinz, G. Meyer, G. Schmückling, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1943**, *76*, 676.