

Superheteroaromaten mit Furan-Bausteinen: Isomere antiaromatische Tetraepoxy[36]annulene(6.4.6.4) und aromatische Tetraoxa[34]porphyrin(6.4.6.4)-Dikationen¹⁾

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

Institut für Organische Chemie der Universität, D-93040 Regensburg

Superheteroaromatic Systems with Furan Building Blocks: Isomeric Antiaromatic Tetraepoxy[36]annulenes(6.4.6.4) and Aromatic Tetraoxa[34]porphyrin(6.4.6.4) Dications

The title compounds are available by a twofold cyclizing *Wittig* reaction of (*all-E*)-3,3'-(hexa-1,3,5-triene-1,6-diyl)difuran-5,2-diylbis[prop-2-enal] (**4**) with (*all-E*)-(hexa-1,3,5-triene-1,6-diyl)bis(furan-5,2-diylmethylene)-bis[triphenylphosphonium] dibromide (**7**). Two conformational isomers **2a/2a'** of (*Z,E,E,E,E,Z,E,E,E,E*)-tetraepoxy[36]annulene(6.4.6.4) are obtained. The oxidation of **2a/2a'** yields two (*E,E,Z,E,E,E,E,Z,E,E*)-tetraoxa[34]porphyrin(6.4.6.4) dications **3a/3a'**, which are conformers, too. The oxidation of **2a/2a'** is accompanied by the isomerization of four ethen-1,2-diyl bridges. The reduction of the dications **3a/3a'** leads to the new (*E,E,Z,E,E,E,E,Z,E,E*)-tetraepoxy[36]annulene(6.4.6.4) (**2b**) and (*E,E,E,Z,E,E,E,Z,E*)-tetraepoxy[36]annulene(6.4.6.4) (**2c**). In **2b** as well as in **2c**, both 1,3-butadiene-1,4-diyl bridges are rotating until -90° . The $\Delta\delta$ values, *i.e.*, the maximum δ difference of the 'inner' and 'outer' perimeter protons of **3a/3a'** (26.62 and 25.32 ppm) are of the same size as the $\Delta\delta$ value of the tetramethyl[34]porphyrin(5.5.5.5) dication (**1**; $\Delta\delta = 25.3$ ppm); therefore, they might be called 'superheteroaromatic' too. The $\Delta\delta$ values of the tetraepoxy[36]annulenes(6.4.6.4) (**2a–c**; $\Delta\delta = 2.3–3.3$ ppm) establish that they are still paratropic; they represent the most expanded antiaromatic systems yet known.

1. Einleitung. – *Frank et al.* [1][2] gelang es bereits 1988, durch Kondensation von 3,4-Diethyl-2-(5-hydroxypenta-1,3-dienyl)-1-methyl-1*H*-pyrrol auf biomimetischem Weg das *N,N',N'',N'''*-Tetramethyl[34]porphyrin(5.5.5.5)-Dikation¹⁾ **1** herzustellen, das wegen seiner extremen Diatropie ($\Delta\delta = 25,3$ ppm)²⁾ auch als 'Superheteroaromat' bezeichnet wird. Die Planarität von **1** als eine Voraussetzung für Aromatizität wird durch die Pyrrol-Ringe und die dikationische Struktur³⁾ bewirkt.

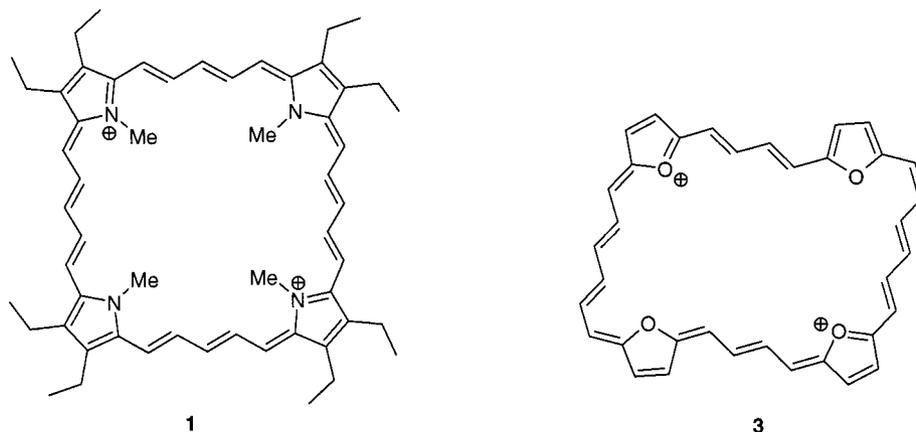
Das [34]Porphyrin **1** ist unseres Wissens das am stärksten aufgeweitete Porphyrin mit aromatischen Eigenschaften, noch stärker expandierte Porphyrine wie die Octaphyrine(1.0.1.0.1.0.1.0) [4] und -(2.1.0.1.2.1.0.1) [5] und das Turcasarin [6] mit 10 Pyrrol-Einheiten besitzen Schleifenstruktur ('figure-eight structure') und sind deshalb trotz $4n$ ($n = 8$ bzw. 10) π -Elektronen in cyclischer Konjugation keine Antiaromaten.

In dieser Arbeit beschreiben wir die Synthese des zu **1** isoelektronischen, dikationischen Tetraoxa[34]porphyrins(6.4.6.4) **3** und des zugehörigen, neutralen

¹⁾ Ziffern in Klammern nach einem Namen geben die Zahl der Atome zwischen den Furan-Ringen an; für systematische Namen, s. *Exper. Teil*.

²⁾ $\Delta\delta$ = Maximale Differenz der δ -Werte der inneren und äusseren Perimeterprotonen.

³⁾ Der Effekt der Salzbildung wird besonders deutlich beim [26]Porphyrin(6.0.6.0), wo die äusseren Perimeterprotonen von 10,33 zu 13,04 ppm in der diprotonierten Spezies und die inneren Perimeterprotonen von $-5,62$ nach $-10,19$ ppm verschoben werden [3].

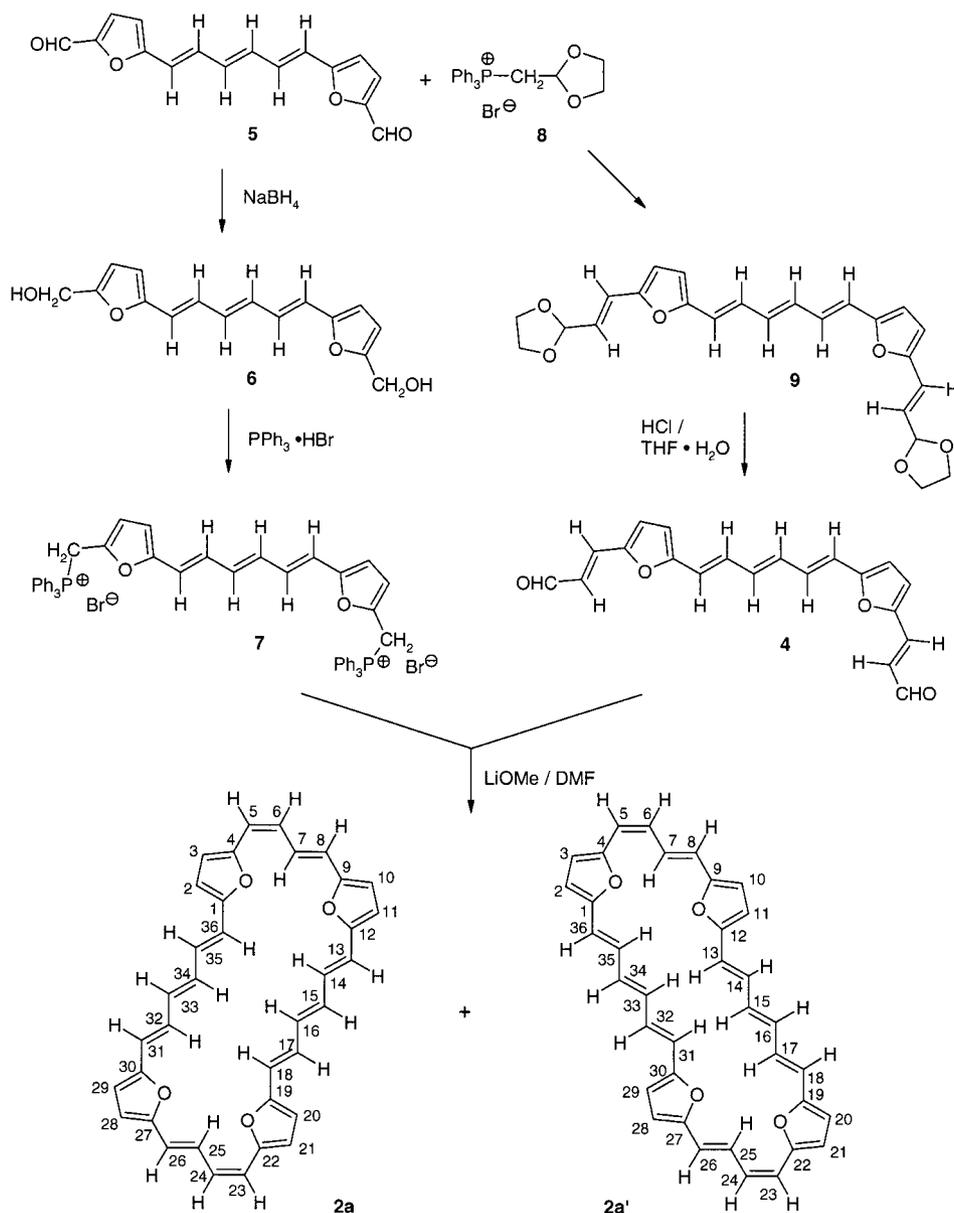


Tetraepoxy[36]annulens(6.4.6.4) **2**. Die NMR-Daten zeigen, dass **3** wie **1** als Superheteroaromat zu betrachten ist, das paratrophe Tetraepoxy[36]annulen **2** ist antiaromatisch und stellt somit nach unserem Wissen das am stärksten aufgeweitete antiaromatische System dar.

2. Ergebnisse. – 2.1. *Bildung konformerer (Z,E,E,E,E,Z,E,E,E,E)-Tetraepoxy-[36]annulene(6.4.6.4) 2a/2a'* durch cyclisierende zweifache Wittig-Reaktion. Die Strategie zur Synthese von **2** ist die cyclisierende zweifache Wittig-Reaktion von (*all-E*)-3,3'-(Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl)difuran-5,2-diyl)bis[*prop-2-enal*] (**4**) mit (*all-E*)-(Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl)bis(furan-5,2-diylmethyl)bis[triphenylphosphonium]-dibromid (**7**) (Schema 1). Die Synthese des Bis-phosphonium-Salzes **7** aus dem Dialdehyd (*all-E*)-5,5'-(Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl)bis[furan-2-carboxaldehyd] (**5**) durch Reduktion mit NaBH₄ zum Diol **6** und anschliessende Umsetzung mit Ph₃P · HBr [8] wurde kürzlich von uns beschrieben [7]. Durch Wittig-Reaktion des Dialdehyds **5** mit dem aus (1,3-Dioxolan-2-ylmethyl)triphenylphosphonium-bromid (**8**) [9] erhältlichen Ylid und anschliessende Spaltung des Bis-acetals **9** gelingt die beidseitige Vinylogisierung von **5** zum Dialdehyd **4** in 56% Ausbeute. Nach den Ergebnissen der ¹H-NMR-Spektroskopie (400 MHz, (D₆)DMSO) liegt **4** isomerenrein in der (*E,E,E,E,E*)-Konfiguration vor.

Die cyclisierende zweifache Wittig-Reaktion von **4** mit dem Bis-ylid aus **7** in abs. DMF erfolgt durch Zutropfen einer Lösung von LiOMe in abs. MeOH über einen Zeitraum von 18 h. Mit der langsamen Erzeugung des Ylids wird die Einhaltung des Verdünnungsprinzips [10] gewährleistet. Die hydrolysierende Aufarbeitung ergibt einen schwarz-roten Feststoff, der zur Abtrennung des Triphenylphosphin-oxids chromatographiert wird. Die spektroskopischen Daten des erhaltenen schwarzbraunen, mikrokristallinen Feststoffes bestätigen die Bildung des C₂-symmetrischen **2** (Ausbeute 37%). Das FD-MS-Spektrum entspricht der Summenformel C₃₆H₂₈O₄ (*m/z* 524 (100, M⁺), 262 (1, M²⁺)). Im UV/VIS-Spektrum erscheint die für Tetraepoxyannulene charakteristische Doppelbande hoher molarer Extinktion bei 410 und 433 nm. Im Vergleich zum nächstniederen Homologen, dem erst kürzlich von uns beschriebenen Tetraepoxy[32]annulen(6.2.6.2) [7] sind die Absorptionsmaxima durch die Erweiterung des π-Systems um zwei (C=C)-Bindungen um 16- bzw. 23 nm

Schema 1



bathochrom verschoben. Die Strukturbestimmung von **2** gelingt mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie. Hiernach liegt **2** in zwei Konformeren **2a** und **2a'** der gleichen Konfiguration vor, die sich nur durch die unterschiedliche Anordnung der (*all-E*)-(Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl)-Brücken relativ zu den (*Z,E*)-(Buta-1,3-dien-1,4-diyl)-Brücken unterscheiden (s. *Schema 1*). Da sich die Konformeren nicht trennen lassen,

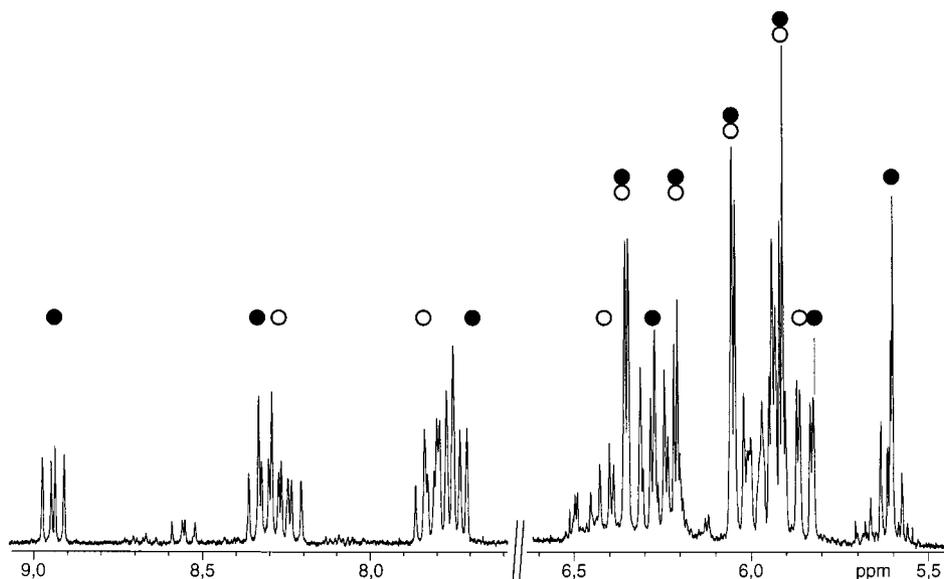


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $(\text{D}_8)\text{THF}$) von **2a/2a'** bei 55° . Die Signale von **2a** sind mit \bullet , die von **2a'** mit \circ gekennzeichnet.

stammen die $^1\text{H-NMR}$ -Daten (400 MHz, $(\text{D}_8)\text{THF}$) von **2a** und **2a'** (s. Tab. 1) aus dem Spektrum ihres Gemisches (s. Fig. 1). In Übereinstimmung mit den ermittelten Konfigurationen von **2a** und **2a'** ergibt das NOESY-Experiment Korrelationen in allen erwarteten Bereichen (Fig. 2).

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (400 MHz, $(\text{D}_8)\text{THF}$) von **2a** und **2a'** bei 55°

2a			2a'				
δ [ppm]	Multiplizität	3J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Multiplizität	3J [Hz]	Zuordnung
5,58–5,67	<i>m</i>		H–C(6), H–C(24)	5,86	<i>d</i>	15,3	H–C(18), H–C(36)
5,63	<i>d</i>	10,4	H–C(5), H–C(23)	5,91–6,03 ^{a)}	<i>m</i>	15,7, 10,2	H–C(5), H–C(23), H–C(6), H–C(24)
5,85	<i>d</i>	15,4	H–C(13), H–C(31)				H–C(8), H–C(26), H–C(14), H–C(32)
5,91–6,03 ^{a)}	<i>m</i>	15,6	H–C(8), H–C(2b), H–C(17), H–C(35)	5,94	<i>d</i>	3,5	2H(Fur) ^{b)c)}
5,94	<i>d</i>	3,5	2H(Fur) ^{b)c)}	6,06	<i>d</i>	3,8	2H(Fur) ^{b)c)}
6,06	<i>d</i>	3,8	2H(Fur) ^{b)c)}				
6,22	<i>d</i>	3,5	2H(Fur) ^{b)c)}	6,22	<i>d</i>	3,5	2H(Fur) ^{b)c)}
6,36	<i>d</i>	3,7	2H(Fur) ^{b)c)}	6,28	<i>dd</i>	15,8, 11,6	H–C(16), H–C(34)
6,36–6,43	<i>dd</i>	15,6, 11,0	H–C(15), H–C(33)	6,36	<i>d</i>	3,7	2H(Fur) ^{b)c)}
7,74	<i>d</i>	16,1	H–C(18), H–C(36)	7,72	<i>d</i>	16,3	H–C(13), H–C(31)
8,26–8,35	<i>m</i> (4 Linien)		H–C(14), H–C(32)	7,76–7,86	<i>m</i> (4 Linien)		H–C(17), H–C(35)
8,27–8,32	<i>m</i> (4 Linien)		H–C(16), H–C(34)	7,79–7,83	<i>m</i> (4 Linien)		H–C(15), H–C(33)
8,93	<i>dd</i>	15,3, 10,3	H–C(7), H–C(25)	8,23	<i>dd</i>	15,5, 11,2	H–C(7), H–C(25)

^{a)} Die Signale werden überlagert von Signalen des anderen Konformers. ^{b)} Die *d* für die Furan-Protonen von **2a** und **2a'** erscheinen aufgrund zufälliger Isochronie als gemeinsame Signale. ^{c)} *d'* eines AB-Systems.

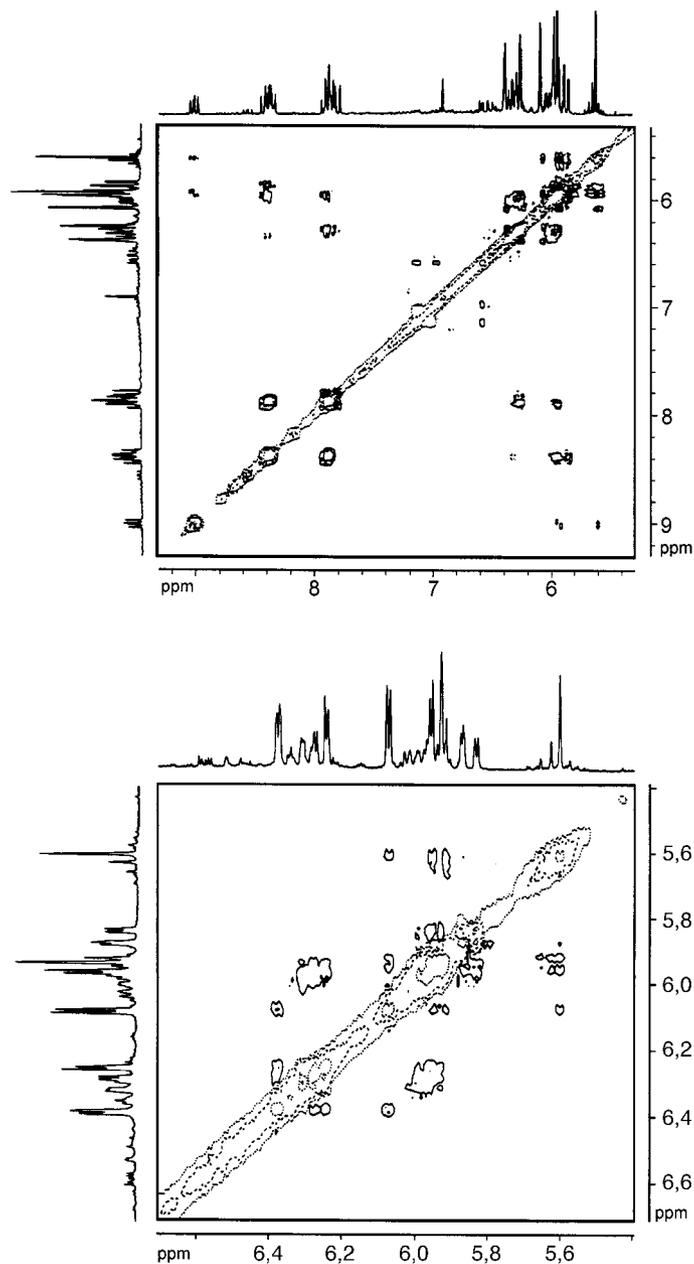


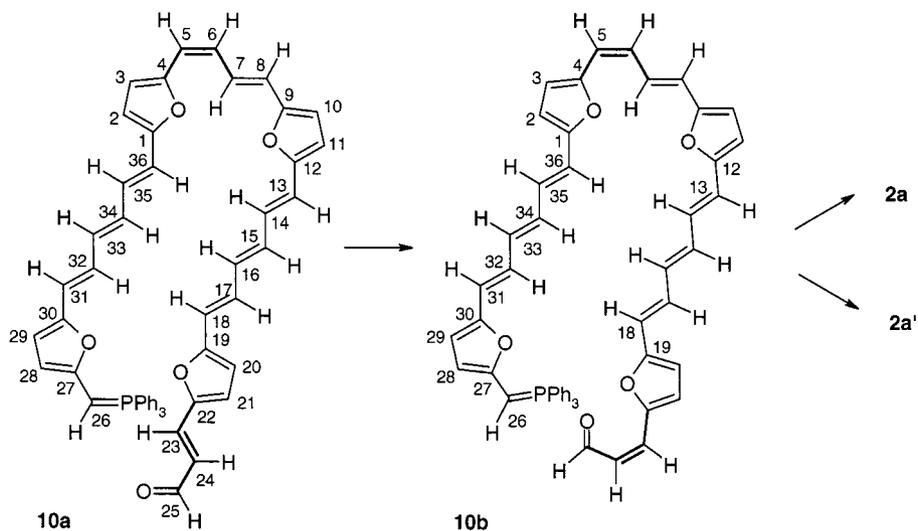
Fig. 2. Ausschnitte aus dem NOESY-Spektrum (400 MHz, (D₈)THF) von **2a/2a'**

Das ¹H-NMR-Spektrum von **2a/2a'** (400 MHz, (D₈)THF) bei Raumtemperatur zeigt nur überlagerte Signale sowie nicht interpretierbare *m* mit komplexen Aufspaltungsmustern. Erst bei 55° ist das Spektrum auswertbar (die Erhöhung der Temperatur führt zu einer besseren Auflösung bzw. Trennung eng benachbarter oder überlagerter Signale und einer geringfügigen Verschiebung der δ -Werte durch eine Veränderung des

Verhältnisses von $\Delta\nu/J$). Die jeweils 8 Furan-Protonen beider Isomere ergeben im Spektrum aufgrund einer zufälligen Isochronie der Signale insgesamt nur 4 *d*. Für jedes der beiden Isomere werden entsprechend ihrer C_2 -Symmetrie vier Signalgruppen für die 8 inneren und sechs Signalgruppen für die 12 äusseren Perimeterprotonen beobachtet. Anhand der Kopplungskonstanten und unter Zuhilfenahme von ^1H , ^1H -COSY-45- und NOESY-Experimenten gelingt schliesslich die Zuordnung aller Signale sowie die Bestimmung der (*Z,E,E,E,E,E*-, *Z,E,E,E,E,E*)-Konfiguration sowohl für **2a** als auch für **2a'** (Tab. 1). Aus den relativen Intensitäten der zwei *dd* bei 8,93 und 8,23 ppm für **2a** bzw. **2a'** lässt sich ein Verhältnis **2a/2a'** von 1:1,1 ermitteln. Eine absolute Zuordnung der Signalsätze zu **2a** bzw. **2a'** ist allerdings nicht möglich.

Wie kommt es zur Bildung der Konformationen in **2a** und **2a'**? Diese Fragestellung ist grundsätzlich identisch mit der bereits früher diskutierten Bildung konformationsisomer Tetraepoxy[28]annulene(4.2.4.2) [11] durch eine zweifache cyclisierende Wittig-Reaktion. Die erste der bei der Wittig-Reaktion neu gebildeten (C=C)-Bindungen, C(5)–C(6), ist (*Z*)-konfiguriert, so dass die Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücke in der (*Z,E*)-Konfiguration vorliegt. Die (*all-E*)-Konfiguration der Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl-Brücken bleibt erhalten. Die Umkehrung der Konfiguration der zweiten Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücke in die (*Z,E*)-Konfiguration ((*E*) → (*Z*)-Isomerisierung der (*E*)-Prop-2-enal-Bindung C(23)=C(24), (*E*)-Konfiguration der neu gebildeten Bindung C(25)=C(26)) muss auf der Stufe des Ylids im offenkettigen Primärprodukt **10a** der Wittig-Reaktion erfolgen [11] (→ **10b**; Schema 2).

Schema 2



Die Bildung des Konformeren **2a'** erfolgt wahrscheinlich auf der Stufe des offenkettigen Ylids **10a** oder **10b** durch Rotation der Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl-Brücken. Die Rotation der Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl-Brücken in **2a** um die σ -Bindungen an den angrenzenden Furan-Ringen ist auszuschliessen.

Die ^1H -NMR-Spektren von **2a/2a'** zeigen eindeutig, dass es sich hier um antiaromatische Systeme handelt. Der $\Delta\delta$ -Wert zwischen den inneren und äusseren Perimeterprotonen beträgt 3,30 ppm und ist damit geringer als im nächst niederen

Homologen, dem Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4) [12]. Ein Vergleich mit den $\Delta\delta$ -Werten der homologen Reihe (Fig. 3) zeigt einen deutlichen Trend abnehmender paramagnetischer Ringstromeffekte mit zunehmender Erweiterung des π -Systems. Vermutlich ist die steigende Flexibilität der Makrocyclen hierfür verantwortlich, die dadurch im Mittel immer stärker von der Planarität abweichen.

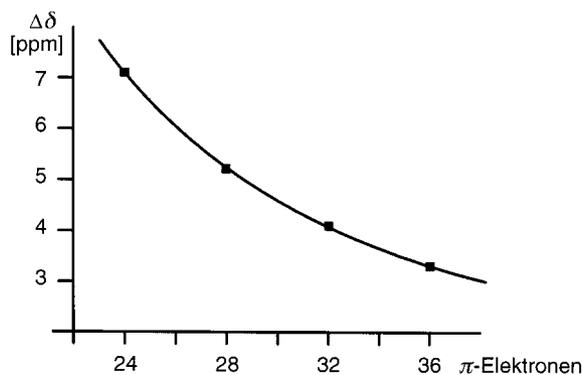
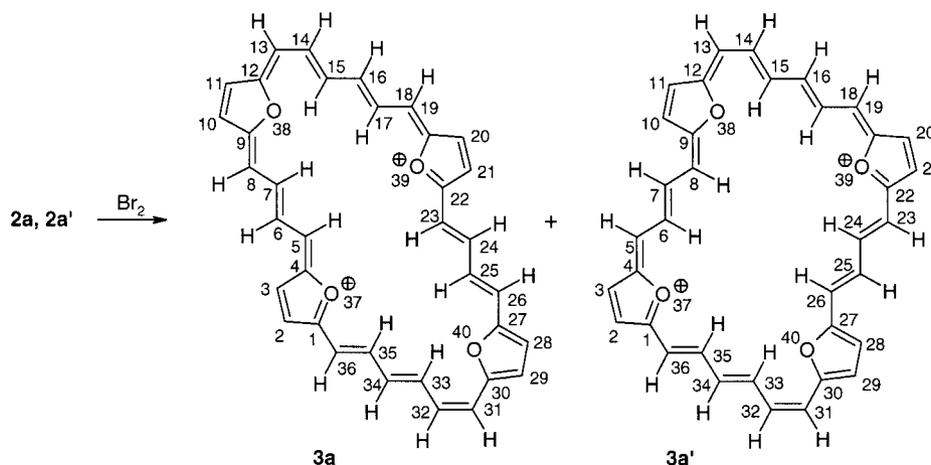


Fig. 3. $\Delta\delta$ -Werte der Tetraepoxyannulene mit Buta-1,3-dien-1,2-diyl-Brücken. Tetraepoxy[24]annulen(4.0.4.0) [13], $\Delta\delta = 7,10$; Tetraepoxy[28]annulen(4.2.4.2) [11], $\Delta\delta = 5,22$; Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4) [12], $\Delta\delta = 4,11$; Tetraepoxy[36]annulen(6.4.6.4) (**2a/2a'**), $\Delta\delta = 3,30$ ppm.

2.2. Oxidation der konformereren Tetraepoxy[36]annulene(6.4.6.4) **2a/2a'** zu den konformereren (E,E,Z,E,E,E,Z,E,E)-Tetraoxa[34]porphyrin(6.4.6.4)-Dikationen **3a/3a'**. Die Oxidation von **2a/2a'** erfolgt mit einer äquimolaren Menge Br_2 in abs. CH_2Cl_2 bei 0° unter Lichtausschluss (Schema 3). Der erhaltene schwarze Feststoff wird durch viermaliges Umfällen aus konz. CF_3COOH mit wenig H_2O in das Bis-trifluoroacetat $\mathbf{3} \cdot (\text{CF}_3\text{COO})_2$ überführt, ein schwerlösliches, schwarzes, mikrokristallines Pulver (Ausbeute 58%). Das FAB-MS bestätigt die Bildung von **3** (m/z 524 (100, $[M - 2 \text{CF}_3\text{COO}]^+$), und die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die Oxidation

Schema 3



unter Isomerisierung von je einer Doppelbindung in den (all-*E*)-Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl-Brücken und je einer Doppelbindung in den (*Z,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken zu den konformerem aromatischen Tetraoxa[34]porphyrin(6.4.6.4)-Dikationen **3a** und **3a'** mit C_2 -Symmetrie stattgefunden hat. Die Konformere, die sich nur durch die unterschiedlichen Stellungen ihrer (*E,E*)-konfigurierten Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken relativ zu den (*Z,E,E*)-Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl-Brücken unterscheiden, können nicht getrennt werden. Die (*E*) → (*Z*)-Isomerisierungen müssen während der Oxidation auf der Stufe der Radikalkationen erfolgen. (*E*) → (*Z*)-Isomerisierungen der Tetraepoxyannulene unter den Reaktionsbedingungen wurden bislang nicht beobachtet [14], Isomerisierungen der Porphyrin-Dikationen sind wegen des partiellen Doppelbindungscharakters aller Bindungen unwahrscheinlich.

Die intensiven *Soret*-Banden bei 591 und 625 nm und die langwelligeren Q-Banden bis 1146 nm beweisen das Vorliegen der aromatischen Dikationen **3** (Fig. 4). Die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **3a/3a'** erweist sich als schwierig, da sich wegen der Schwerlöslichkeit keine COSY- und NOESY-Experimente durchführen lassen. Fig. 5 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CF_3COOD) von **3a/3a'** (Daten in Tab. 2).

Die Anzahl der $^1\text{H-NMR}$ -Signale und deren relative Intensitäten sprechen für das Vorliegen von zwei C_2 -symmetrischen Isomeren von **3** im Verhältnis von 1:1,2. Es erscheinen zwei jeweils gleiche Signalsätze mit je sechs Signalen für die äusseren und vier Signalen für die inneren Brückenprotonen sowie 4 *d* für die Furan-Protonen, die alle nur etwas gegeneinander verschoben sind (Fig. 5, *Exper. Teil*). Dies spricht für das Vorliegen von zwei Konformeren gleicher Konfiguration. Die Zuordnung der Signale zu den Konformeren und die Bestimmung der Konfiguration erfolgt anhand der relativen Signal-Intensitäten, der Kopplungskonstanten und der Aufspaltungsmuster, die Zuordnung der Signalsätze zu einem bestimmten Konformer ist willkürlich.

Die *d* für die α -Methin-Protonen der Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl-Brücken mit Kopplungskonstanten von ca. 10 Hz (H–C(13), H–C(31)) und 13 Hz (H–C(18), H–C(36)) und das *dd* für H–C(14) (*J*(13,14) und *J*(14,15)) und H–C(32) mit Kopplungskonstanten von etwa 11 und 13 Hz stehen für eine (*Z*)- und eine (*E*)-konfigurierte

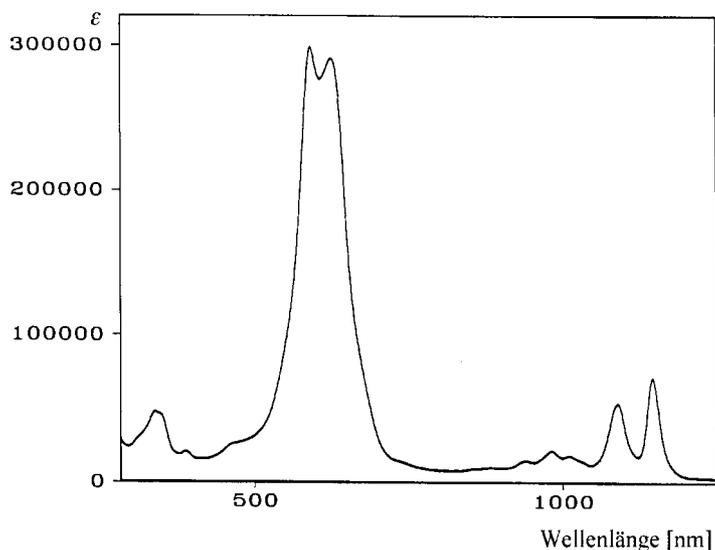


Fig. 4. UV/VIS/NIR-Spektrum (CF_3COOH) von **3a/3a'**. λ_{max} [nm] (ϵ). 340 (47300), 389 (20300), 470 (26000), 591 (298800), 625 (290800), 941 (14700), 982 (21200), 1010 (18000), 1089 (53600), 1146 (71300).

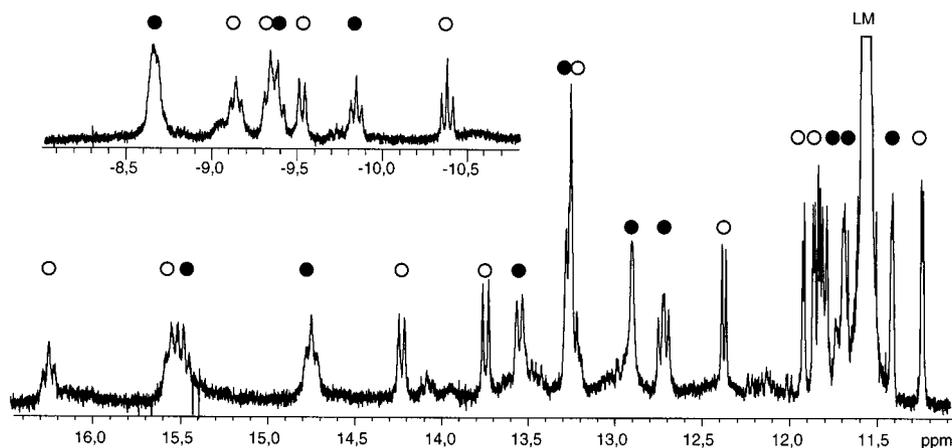


Fig. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CF_3COOD) von $\mathbf{3a/3a'}$. Die Signale von $\mathbf{3a}$ sind mit ●, die von $\mathbf{3a'}$ mit ○ gekennzeichnet.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (400 MHz, CF_3COOD) von $\mathbf{3a}$ und $\mathbf{3a'}$

$\mathbf{3a}$				$\mathbf{3a'}$			
δ [ppm]	Multiplizität	3J [Hz]	Zuordnung	δ [ppm]	Multiplizität	3J [Hz]	Zuordnung
-10,39	<i>r</i>	13,5, 13,8	2 H (β -Methin) ^{a)}	-9,86	<i>r</i>	13,0, 13,2	2 H (β -Methin) ^{a)}
-9,54	<i>d</i>	14,1	H-C(5), H-C(23)	-9,40	<i>r</i>	13,3	2 H (β -Methin) ^{a)}
-9,35	<i>r</i>	14,1	2 H (β -Methin) ^{a)}	-8,67	<i>r, d</i> (überlagert)		H-C(15), H-C(33), H-C(8), H-C(26)
-9,15	<i>r</i>	11,3, 12,5	H-C(15), H-C(33)	11,40	<i>d</i>	3,7	2 H (Fur) ^{b)}
11,22	<i>d</i>	4,1	2 H (Fur) ^{b)}	11,65	<i>d</i>	3,7	2 H (Fur) ^{b)}
11,81	<i>d</i>	4,4	2 H (Fur) ^{c)}	11,78	<i>d</i>	9,3	H-C(13), H-C(31)
11,84	<i>d</i>	4,4	2 H (Fur) ^{c)}	12,70	<i>dd</i>	11,3, 12,0	H-C(14), H-C(32)
11,90	<i>d</i>	4,1	2 H (Fur) ^{b)}	12,88	<i>d</i>	3,3	2 H (Fur) ^{d)}
12,36	<i>d</i>	9,9	H-C(13), H-C(31)	13,23	<i>d</i> (überlagert)	13	H-C(18), H-C(36)
13,23	<i>r</i> oder <i>dd</i> (überlagert)	11, 13	H-C(14), H-C(32)	13,53	<i>d</i>	13,2	H-C(5), H-C(23)
13,72	<i>d</i>	13,4	H-C(18), H-C(36)	14,73	<i>r</i>	13	H-C(16), H-C(34)
14,21	<i>d</i>	13,9	H-C(8), H-C(26)	15,46	<i>r</i>	13,9, 12,0	H-C(6), H-C(24)
15,53	<i>r</i> (überlagert)	13, 15	H-C(16), H-C(34)				
16,23	<i>r</i>	13	H-C(6) H-C(24)				

^{a)} β -Methin-Protonen: H-C(17), H-C(35) und H-C(7), H-C(25). ^{b)} ^{c)} Diese *d* bilden zusammen jeweils ein *AB*-System.

^{d)} Das zweite, zugehörige *d* wird vom Lösungsmittelsignal bei 11,54 ppm verdeckt.

Doppelbindung an den Enden der Hexatrien-Brücken. Zusammen mit den *d* für die α -Methin-Protonen der Butadien-Brücken ($^3J \approx 14$ Hz) und den Pseudo-*r* im Spektrum mit durchwegs *trans*-Kopplungskonstanten ergeben sich die C_{2h} -symmetrischen Konfigurationen für $\mathbf{3a}$ und $\mathbf{3a'}$.

Die Hoch- bzw. Tieffeldverschiebungen der Signale der inneren und äusseren Perimeterprotonen mit $\Delta\delta = 26,62$ ($\mathbf{3a}$) bzw. 25,32 ($\mathbf{3a'}$) ppm weisen auf deren aromatischen Charakter hin. Ein Vergleich der $\Delta\delta$ -Werte von $\mathbf{3a/3a'}$ mit denen der niederen Homologen erlaubt Aussagen über die Entwicklung der Aromatizität bei Erweiterungen der π -Systeme um je 2 (C=C)-Bindungen (Fig. 6). Wie Fig. 6 zeigt,

nehmen die $\Delta\delta$ -Werte und damit der diatrophe Charakter mit der Ringgrösse vom Tetraoxa[22]porphyrin(4.0.4.0)-Dikation bis zum Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)-Dikation um jeweils *ca.* 2,4 ppm zu. Der $\Delta\delta$ -Wert für das Tetraoxa[34]porphyrin(6.4.6.4)-Dikation **3** liegt geringfügig unter dem seines nächstniederen Homologen. Im Hinblick auf das [34]Porphyrin(5.5.5.5)-Dikation **1** scheint es uns gerechtfertigt, auch beim Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)-Dikation wie bei den Tetraoxa[34]porphyrin(6.4.6.4)-Dikationen **3** von Superheteroaromaten zu sprechen. Ein abrupter Abbruch der Diatropie und damit auch des aromatischen Charakters zu atropen, nicht aromatischen Systemen ist indes auch bei noch grösseren Ringsystemen – unter der Voraussetzung weitgehender Planarität – nicht abzusehen.

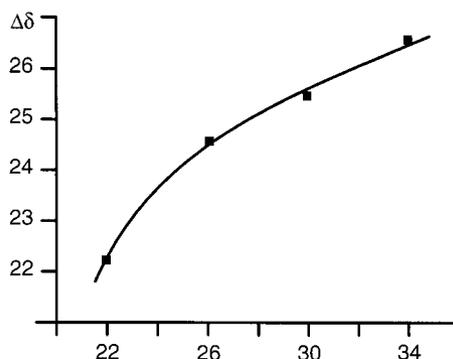


Fig. 6. $\Delta\delta$ -Werte der Tetraoxaporphyrin-Dikationen. [22]TOP(4.0.4.0) [13], $\Delta\delta = 22,19$; [26]TOP(4.2.4.2) [11], $\Delta\delta = 24,59$; [30]TOP(4.4.4.4) [12], $\Delta\delta \approx 25,5$; [34]TOP(6.4.6.4) (**3a**), $\Delta\delta = 26,62$ ppm.

2.3. Reduktion der Tetraoxa[34]porphyrin(6.4.6.4)-Dikationen **3a/3a'** zu den Tetraepoxy[36]annulenen(6.4.6.4) **2b** und **2c**. Die Reduktion von **3a/3a'** gelingt mit $N,N,N',N',N'',N'',N''',N'''$ -Octamethylethentetramin in abs. Nitromethan bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss. Nach der Aufarbeitung erhält man einen braunen Feststoff, der nach Chromatographie einen dunkelbraunen, mikrokristallinen Feststoff mit spektroskopischen Daten für ein Gemisch aus dem (*E,E,Z,E,E,E,Z,E,E*)-Tetraepoxy[36]annulen **2b** (Ausbeute 58%) und dem (*E,E,E,Z,E,E,E,Z,E*)-Tetraepoxy[36]annulen **2c** (Ausbeute 11%) ergibt (Schema 4). Das Massenspektrum bestätigt die Bildung von **2** (FD-MS: m/z 524 (100, M^+), 252 (1, M^{2+})), das UV/VIS-Spektrum (CH_2Cl_2) ist identisch mit dem von **2a/2a'**. Semiempirische AM1-Rechnungen zeigen, dass **2b** gegenüber **2a/2a'** um *ca.* 0,5 kcal mol⁻¹ begünstigt ist. Dies könnte erklären, dass die Reduktion von **3a/3a'** unter Erhalt der Konfiguration verläuft.

Wir konnten kürzlich zeigen, dass mit dem (*E,E,Z,E,E,Z*)-Tetraepoxy[28]annulenen(4.2.4.2) **11** ein hochdynamisches System vorliegt, in dem die (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken um die angrenzenden σ -Bindungen rotieren [11]. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren von **2b/2c** zeigt, dass auch hier ausgeprägt dynamische Systeme vorliegen, bei denen die (*E,E*)-Buta-1,3-dien-Brücken rotieren.

2.3.1. ¹H-NMR-Untersuchungen zur Moleküldynamik der Tetraepoxy[36]annulenen(6.4.6.4) **2b** und **2c**. Die ¹H-NMR-Daten von **2b** und **2c** werden aus Gründen der Übersichtlichkeit getrennt aufgeführt (s. Tab. 3).

2.3.1.1. (E,E,Z,E,E,E,Z,E,E)-Tetraepoxy[36]annulen(6.4.6.4) **2b**. Fig. 7 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, (D_8) THF) von **2b/2c** bei Raumtemperatur. Die Anzahl der Signale, ihre relativen Intensitäten sowie deren Lage sprechen im Fall von **2b** für ein C_2 -symmetrisches, antiaromatisches Ringsystem mit rotierenden Buta-1,3-dien-1,4-diy-Brücken. Die Zuordnung der Signale und die Bestimmung der (Z,E,E)-Konfiguration der Hexa-1,3,5-trien-1,6-diy-Brücken gelingt mit Hilfe der Kopplungskonstanten (Tab. 3) und von $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -Spinentkopplungsexperimenten. Die Rotation der C_4 -Brücken setzt voraus, dass diese in der (all-E)-Konfiguration vorliegen [11], womit sich insgesamt die C_{2h} -symmetrische Konfiguration für **2b** ergibt. Der Beweis, dass die breiten Banden durch die rotierenden Buta-1,3-dien-1,4-diy-Brücken verursacht werden und diese Rotation temperaturabhängig ist kann durch $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bei variablen Temperaturen im Bereich von -90 bis $+55^\circ$ erbracht werden (Fig. 8). Demnach ist diese Rotation bei -90° eingefroren, und es können, analog zu **3a/3a'**, zwei unterschiedliche Konformationen **2b** und **2b'** formuliert werden, die bei dieser Temperatur im Verhältnis 1:0,9 auftreten. Die Abschätzung der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der Rotation nach der Eyring-Gleichung [15] liefert für eine Koaleszenztemperatur von ca. 218 K einen Wert von etwa 38 kJ mol^{-1} .

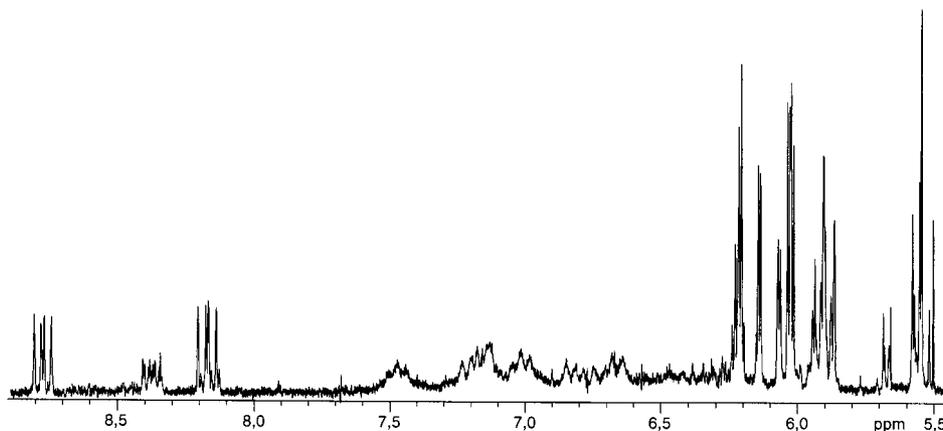
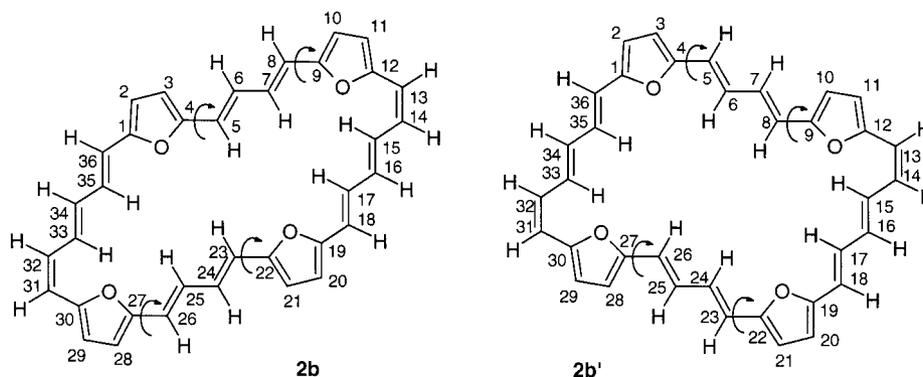


Fig. 7. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, (D_8) THF) von **2b/2c** bei Raumtemperatur



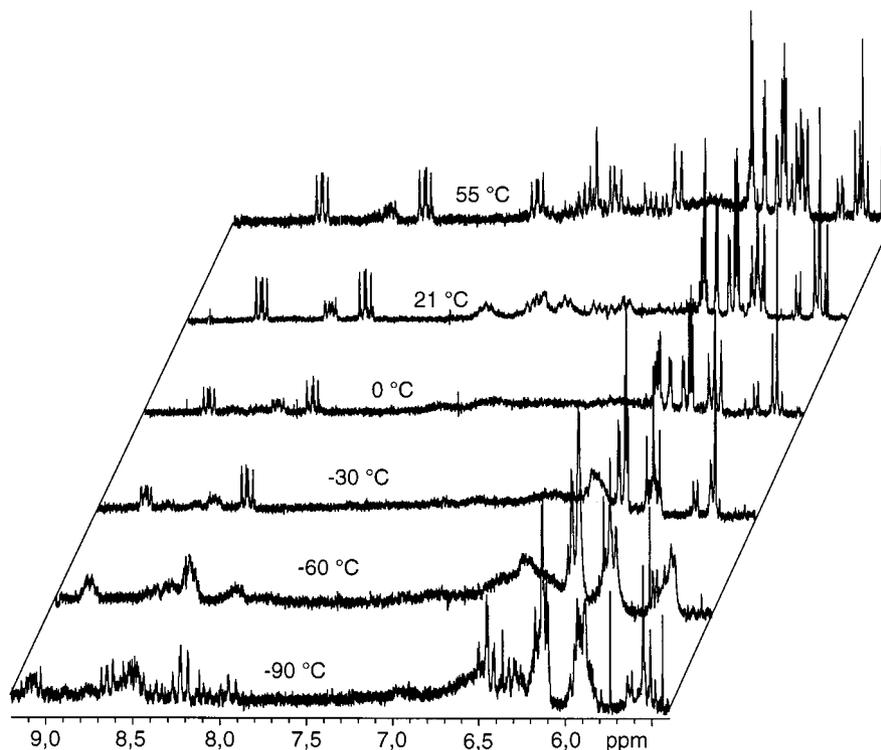


Fig. 8. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, (D_8) THF) von **2b/2c** bei -90 , -60 , -30 , 0 , $+21$ und $+55^\circ$

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Raumtemperatur erkennt man für **2b 4d** für die Furan-Protonen, zwei Signalgruppen bei tiefem Feld und vier Signalgruppen bei hohem Feld für die inneren bzw. äusseren Perimeterprotonen sowie breite, flache Signale im Bereich zwischen δ 6,64 und 7,47. Bei einer Erhöhung der Temperatur werden aus den breiten, flachen Signalen zwei scharfe dd bei δ 6,99 ($^3J = 10,7$ und $15,4$ Hz) und 7,44 ($^3J = 11,0$ und $15,4$ Hz) für H-C(13) und H-C(31) bzw. H-C(14) und H-C(32), sowie zwei scharfe d bei δ 6,62 und 7,11 mit Kopplungskonstanten von 15,3 bzw. 15,6 Hz für H-C(15) und H-C(33) bzw. H-C(12) und H-C(30) (Fig. 8). Erniedrigt man die Temperatur, werden die Signale immer flacher, bis sie bei -30° im Grundrauschen verschwinden. Die Signale der den C_4 -Brücken zugewandten Furan-Protonen beginnen bei dieser Temperatur zu koaleszieren. Bei weiterem Abkühlen gewinnen die Signale wieder an Schärfe und wandern zu ihren endgültigen chemischen Verschiebungen für antiaromatische Systeme bei hohem bzw. tiefem Feld. Die Koaleszenz der Signale tritt zwischen -50 und -60° ein. Bei einer Temperatur von -90° ist die Rotation eingefroren (Fig. 8). Für die beiden bei eingefrorener Rotation unterschiedlichen Konformationen **2b** und **2b'** erscheinen erwartungsgemäss zwei d bei tiefem Feld für die äusseren α -Methin-Protonen der C_4 -Brücken bei δ 7,95 ($^3J = 15,4$ Hz) bzw. 8,23 ($^3J = 15,9$ Hz). Aus den relativen Intensitäten der d lässt sich das Verhältnis **2b/2b'** von 1 : 0,9 ermitteln, die Zuordnung eines d zu einem bestimmten Konformer ist indes nicht möglich.

Im Tieffeldbereich des Spektrums bei -100° beobachtet man ein dd bei δ 8,69 ($^3J = 11,5$, $15,1$ Hz), sowie mehrere überlagerte dd bei δ 8,46–8,59 und 9,06–9,14, deren genaue Zuordnung jedoch nicht möglich ist. Der Hochfeldbereich des Spektrums ist durch zu viele überlagerte und zum Teil verbreiterte Signale nicht mehr auszuwerten.

2.3.1.2. (E,E,E,Z,E,E,E,Z,E)-Tetraepoxy[36]annulen(6.4.6.4) **2c**. Bei dem zweiten, zu 11% gebildeten Isomer **2c**, handelt es sich nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

ebenfalls um ein antiaromatisches, paratropes System (Fig. 7). Das Spektrum von **2c** bei Raumtemperatur weist ebenfalls auf eine Rotation der (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken hin, ist mit einer D_2 -Symmetrie vereinbar und erlaubt die Zuordnung der (*E,Z,E*)-Konfiguration der Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl-Brücke. Die in Fig. 8 abgebildeten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2b/2c** bei verschiedenen Temperaturen bestätigen, dass es sich dabei wie bei **2b** um ein temperaturabhängiges Koaleszenzphänomen handelt. Über die Eyring-Gleichung [15] lässt sich auch für **2c** die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation abschätzen. Mit der Koaleszenztemperatur von ca. 223 K ergibt sich für ΔG^\ddagger ein Wert von etwa 40 kJ mol $^{-1}$.

Die breiten flachen $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **2c** zwischen 6,64 und 7,47 (überlagert von den Signalen von **2b**, jedoch anhand der relativen Intensitäten aller Signale in diesem Bereich zu erkennen; s. Fig. 7) sind typisch für die Rotation der (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken. Das Auftreten von nur 2d für die Furan-Protonen und nur 3 Signalen für die Protonen der Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl-Brücken spricht für eine D_2 -Symmetrie. Die Zuordnung der (*E,Z,E*)-Konfiguration zu den Hexatrien-Brücken gelingt über die *trans*-Kopplungskonstante des *d* für H–C(13), H–C(18), H–C(31), H–C(36) und durch einen Vergleich mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (*E,Z,E,E,E,Z,E,E*)-Tetraepoxy[32]annulen(6.2.6.2) [7], das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identische Signale für die Hexa-1,3,5-triendiyl-Brücken zeigt. Im Spektrum von **2c** sollten somit für ein statisches Molekül 6 Signale für die Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl-Brücken und vier *d* für die Furan-Protonen erscheinen; durch die Rotation der (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken erhöht sich jedoch die Symmetrie des Ringgerüsts von C_{2h} nach D_{2h} , weshalb nur die Hälfte der erwarteten Signale auftritt.

Im Spektrum von **2c** erscheint bei einer Erhöhung der Temperatur auf 55° ein $AA'BB'$ -Spinsystem bei 6,80 und 7,18 ppm für die Protonen der Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken ($^3J(A,B) = ^3J(A',B') = 14,4$; $^3J(B,B') = 11,8$; $^4J(A,B) = ^4J(A',B) = 5,4$; $^5J(A,A') = 2,7$). Bei Erniedrigung der Temperatur kommt es zu einem Verschwinden der Signale im Bereich von 6,64–7,47 ppm, bis sie bei ca. –30 bis –40° nicht mehr vom Grundrauschen zu unterscheiden sind, gleichzeitig zeigen die Signale der den C_4 -Brücken zugewandten Furan-Protonen Koaleszenz. Bei weiterem Absenken der Temperatur auf –90° ist die Rotation auch in **2c** eingefroren, das *d* mit einer Kopplungskonstante von 16,3 Hz und zwei breite Signale bei 8,82 und 8,93 ppm sind dem nunmehr eingefrorenen **2c** zuzuordnen. Die übrigen Signale bei tiefem als auch bei hohem Feld sind nicht mehr zu identifizieren, da sie von den Signalen von **2b** bzw. **2b'** verdeckt werden. Theoretisch müssten durch die bei eingefrorener Rotation vorliegende C_{2h} -Symmetrie von **2c** vier Signalgruppen bei tiefem Feld und zehn Signalgruppen bei hohem Feld, einschliesslich vier *d* für die Furan-Protonen, auftreten.

Die Rotationen in **2b** und **2c** müssen so schnell ablaufen, dass beide Ringsysteme im Mittel planar sind. Nur so lässt sich der antiaromatische Charakter von **2b** und **2c** auch bei Raumtemperatur deuten ($\Delta\delta = 2,6$ (**2b**) bzw. 2,4 (**2c**)). Das Tetraepoxy[36]annulen(6.4.6.4) **2** ist somit nach dem Tetraepoxy[28]annulen(4.2.4.2) **12** [11] das zweite uns bekannte makrocyclische System, das in den Konfigurationen **2b** und **2c** rotationsaktive (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken besitzt.

2.4. *Quantenmechanische, semiempirische AM1-Rechnungen* [16] zu den Tetraoxa[34]porphyrin(6.4.6.4)-Dikationen **3** und den Tetraepoxy[36]annulenen(6.4.6.4) **2**. Wegen der hohen Anzahl theoretisch möglicher, unterscheidbarer Konfigurations- und Konformationsisomere von **2** und **3** wurden nur die bei den Synthesen beobachteten oder erwarteten Tetraepoxyannulene **2a–c** bzw. Porphyrin-Dikationen **3a–c** berechnet (von den Tetraepoxyannulenen **2a** und **2a'** bzw. **2b** und **2b'** wird jeweils nur ein Konformer aufgeführt, da die Strukturen nahezu identisch sind und die Unterschiede ihrer Standardbildungsenthalpien innerhalb der Fehlergrenzen liegen [15]). Das durch die zweifache Wittig-Reaktion erhaltene (*Z,E,E,E,E,Z,E,E,E,E*)-konfigurierte **2a** bzw. **2a'** liegt energetisch um 0,48 kcal·mol $^{-1}$ über den (*E,E,Z,E,E,E,Z,E,E*)-konfigurierten **2b** bzw. **2b'** und um 0,92 kcal·mol $^{-1}$ über dem nach den Rechnungen energetisch

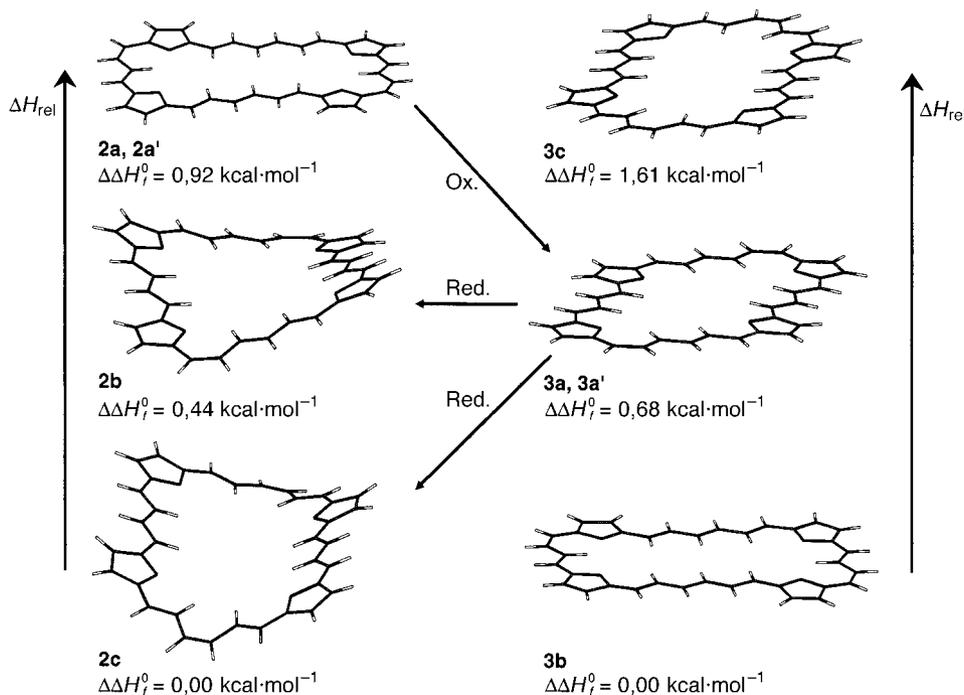


Fig. 9. Berechnete Strukturen ausgewählter Tetraepoxy[36]annulene(6.4.6.4) **2** und Tetraoxa[34]porphyrin(6.4.6.4)-Dikationen **3**

günstigsten (*E,E,E,Z,E,E,E,Z,E*)-konfigurierten **2c** (Fig. 9). Die Tetraepoxyannulene **2a** und **2a'** werden wahrscheinlich nur gebildet, da unter den Reaktionsbedingungen die (*E,E,E*)-Struktur der Hexatrien-Brücken der Edukte **4** und **7** erhalten bleibt. Bei der Reduktion der Tetraoxa[34]porphyrin-Dikationen **3a/3a'** erhält man als Hauptprodukt erwartungsgemäss unter Erhalt der Konfiguration die Tetraepoxyannulene **2b/2b'** und in geringer Ausbeute das nach den Rechnungen energetisch begünstigste **2c**. Die Bildung von **2c** aus **3a/3a'** setzt zwei energetisch wenig begünstigte (*E*) → (*Z*)-Isomerisierungen während der Reduktion voraus.

Die nach den AM1-Rechnungen relativ geringen Energieunterschiede zwischen **2a**, **2b** und **2c** lassen dem Befund, dass das gegenüber **2c** um $0,92 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ energiereichere **2a** einer planaren Struktur am nächsten kommt und **2c** die grösste Abweichung von der Planarität aufweist, nicht allzugrosses Gewicht zukommen.

Für die bei der Oxidation der Tetraepoxyannulene **2a/2a'** durch Isomerisierung erhaltenen konformereren Dikationen **3a** und **3a'** ergibt die Rechnung nahezu identische, energiegleiche planare Strukturen (Fig. 9). Dass das unter Erhalt der Konfiguration in **2a/2a'** zu erwartende Dikation **3b** nicht gebildet wird, obwohl es nach den Rechnungen ebenfalls planar und gegenüber **3a** um $0,68 \text{ kcal/mol}$ energieärmer sein sollte, zeigt die Grenzen der semiempirischen Rechnungen auf [16].

Experimenteller Teil

Allgemeines. UV/VIS-Spektren: Spektrometer *Hitachi U-2000*; $\lambda_{\max}(\epsilon)$ in nm. IR: $\bar{\nu}$ in cm^{-1} . NMR-Spektren: *Bruker-ARX-400*-Spektrometer (^1H : 400,13 MHz; ^{13}C : 100,61 MHz; ^{31}P : 162 MHz) bzw. *WM-250*-Spektrometer (^1H : 250,13 MHz); δ in ppm bzgl. SiMe_4 (= 0 ppm), J in Hz; die Numerierung der Atome ist z.T. willkürlich gemäss Angaben im *Allgem. Teil*¹). *MS: Spektrometer Finnigan MAT 311 A und 112 S* (EI) bzw. *Finnigan-MAT-95* (FAB, FD); m/z (rel. Int. %).

Berechnungen. Die quantenmechanischen Rechnungen wurden mit der semiempirischen MO-Methode AM1 mit dem Programm VAMP 5.01 [16] auf einer *Silicon Graphics INDY* mit *MIPS-R4600*-Prozessor durchgeführt. Es wurde der Standard-Parametersatz und der 'restricted *Hartree-Fock*' (RHF)-Formalismus verwendet. Alle Geometrieoptimierungen wurden ohne Symmetriestriktionen durchgeführt, die gefundenen Minima jeweils durch Schwingungsanalysen überprüft ('Keyword Force').

(all-E)-3,3'-(Hexa-1,3,5-trien-1,6-diylidifuran-5,2-diyl)bis[*prop-2-enal*] (**4**). Zu einer Lsg. von 0,77 g (2,87 mmol) Dialdehyd **5** und 2,71 g (6,32 mmol) (1,3-Dioxolan-2-ylmethyl)triphenylphosphonium-bromid (**8**) in 35 ml abs. DMF unter N_2 wird bei 90° eine frisch bereitete Lsg. von 64 mg (9,10 mmol) Li-Sand in abs. MeOH getropft. Nach 18 h bei 90° wird das Gemisch auf 200 ml H_2O gegossen und 3mal mit insges. 400 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigte org. Phase wird 2mal mit insges. 300 ml ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und eingedampft. Der erhaltene dunkelrote Feststoff wird in 25 ml THF gelöst und mit 11 ml 10% HCl-Lsg. versetzt. Nach 4 h bei RT. wird die Mischung auf 150 ml H_2O gegossen und der ausgefallene dunkelrote Feststoff abgesaugt, mit H_2O Säure-frei gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus wenig MeNO_2 liefert 0,61 g (67%) **4**. Dunkelrot-brauner, kristalliner Feststoff. Schmp. 182° (MeNO_2). UV (MeCN): 483, 460, 435 (sh), 369, 292, 250. IR (KBr): 3115w (arom. CH); 3020w (olef. CH); 1650s (C=O); 1640m, 1605m, (olef. C=C); 1480w, 1375w, 1115s (C–O); 975, 950 (olef. CH (*E*)); 780w. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, (D_6)DMSO; willkürliche Numerierung): 6,55 (*dd*, $^3J = 8,0, 15,3$, 2 H, H–C(2)); 6,62 (*d*, $^3J = 15,3$, 2 H, H–C(3)); 6,72 (*m*, 4 Linien), 2 H, H–C(10)); 6,74 (*d*, $^3J = 15,4$, 2 H, H–C(8)); 6,77 (*d*, $^3J = 3,7$, 2 H, H–C(6)); 7,08 (*m* (8 Linien), 2 H, H–C(9)); 7,15 (*d*, $^3J = 3,7$, 2 H, H–C(5)); 9,60 (*d*, $^3J = 8,0$, 2 H, H–C(1)).

(1Z,3Z,5Z,7E,9Z,11Z,13E,15E,17E,19Z,21Z,23Z,25E,27Z,29Z,31E,33E,35E)-1,4 : 9,12 : 19,22 : 27,30-Tetraepoxy[36]annulene (**2a/2a'**). Zu einer Lsg./Suspension von 0,64 g (2,00 mmol) **4** und 1,84 g (2,00 mmol) Bisphosphonium-Salz **7** in 400 ml abs. DMF unter N_2 und unter Lichtausschluss wird bei $65 - 70^\circ$ eine frisch bereitete Lsg. von 35 mg (5,00 mmol) Li-Sand in 100 ml abs. MeOH innert 18 h getropft. Dann wird die tiefrote Lsg. noch 1 h bei 70° gerührt. Nach Zugabe von 0,11 g NH_4Cl in 5 ml H_2O wird eingedampft und der schwarze Feststoff zur Abtrennung des Triphenylphosphin-oxids chromatographiert (Kieselgel, CH_2Cl_2). Man erhält wieder ein schwarzes Produkt, das noch 2mal chromatographiert wird (neutrales Al_2O_3 , Akt. 1.5, THF/Cyclohexan 1:2). Die bräunlich-olivgrüne Phase liefert nach Eindampfen 193 mg (37%) **2a/2a'**. Dunkelbrauner bis schwarzer, kristalliner Feststoff. Schmp. $> 320^\circ$. IR (KBr): 3110w (arom. CH); 1710w (C=C); 1450w, 1355w, 1250m (C–O); 1005m, 975m, 935m (olef. CH (*E*)); 835w. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, (D_8)THF): *Tab. 1*.

(1Z,3Z,7E,9Z,11Z,13E,15E,17E,19Z,21Z,23E,25E,27Z,29Z,31Z,33E,35E)-1,4 : 9,12 : 19,22 : 27,30-Tetraepoxy[34]annulen-37,39-dium-bis(trifluoroacetat) (**3a/3a'**). Zu einer Lsg. von 27 mg (0,052 mmol) **2a/2a'** in abs. CH_2Cl_2 werden unter Lichtausschluss bei 0° langsam 2,3 ml einer Lsg. von Br_2 in abs. CH_2Cl_2 (3 Tropfen Br_2 in 10 ml abs. CH_2Cl_2) getropft (DC-Kontrolle der Reaktion). Nach 20 min bei 0° wird eingedampft und der zurückgebliebene schwarze Feststoff mit CH_2Cl_2 gewaschen und getrocknet. Dann wird das Produkt in wenig CF_3COOH aufgenommen und bis zum beginnenden Ausfallen eines Niederschlags mit H_2O versetzt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und getrocknet; dieser Reinigungsvorgang wird noch 3mal wiederholt: **3a/3a'**: (CF_3COO)₂ 23 mg (58%). Schwarzes, mikrokristallines Pulver. Schmp. $> 320^\circ$. Das Produkt löst sich nur wenig in CF_3COOH , DMF und DMSO mit blauer bzw. blaugrüner Farbe (die blaugüne Lsg. in DMF oder DMSO ist instabil und wird nach kurzer Zeit bräunlich). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CF_3COOD): *Tab. 2*.

(1Z,3Z,5E,7E,9Z,11Z,13Z,15E,17E,19Z,21Z,23E,25E,27Z,29Z,31Z,33E,35E)-1,4 : 9,12 : 19,22 : 27,30-Tetraepoxy[36]annulene (**2b**) und (1Z,3Z,5E,7E,9Z,11Z,13E,15Z,17E,19Z,21Z,23E,25E,27Z,29Z,31E,33Z,35E)-1,4 : 9,12 : 19,22 : 27,30-Tetraepoxy[36]annulene (**2c**). Einer Lsg./Suspension von 60 mg (0,08 mmol) **3a/3a'** in 40 ml abs. MeNO_2 werden unter Lichtausschluss und unter N_2 12 Tropfen (grosser Überschuss) *N,N,N',N',N'',N''',N''''*-Octamethylethentetramin zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 18 h wird abgedampft und der erhaltene braune Rückstand mit wenig CHCl_3 versetzt. Die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand chromatographiert (neutrales Al_2O_3 , Akt. 1.5, THF/Cyclohexan 1:2). Die vorauslaufende braun-grüne Phase liefert nach dem Eindampfen **2b/2c** (29 mg, 69%) im Verhältnis 1:0,2. Dunkelbrauner, mikrokristalliner Feststoff. Schmp. $> 320^\circ$. UV/VIS (CH_2Cl_2): 410 (229100), 433 (262300), 547 (10900). IR (KBr): 3110w (arom. CH); 1710w (C=C); 1450w, 1355w, 1250m (C–O); 1005m, 975m, 935m (olef. CH (*E*)); 835w. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, (D_8)THF): *Tab. 3*.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Gosmann, B. Frank, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1107; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, 25, 1100.
- [2] G. Knübel, B. Frank, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1203; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, 27, 1170.
- [3] M. Bröring, J. Jendry, L. Zander, H. Schmickler, J. Lex, Y.-D. Wu, M. Neudel, J. Chen, D. A. Plattner, K. N. Houk, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2709; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 2515.
- [4] E. Vogel, M. Bröring, J. Fink, D. Rosen, H. Schmickler, J. Lex, K. W. K. Chan, Y.-D. Wu, M. Neudel, D. A. Plattner, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2705; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 2511.
- [5] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1572; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, 33, 1509.
- [6] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 143.
- [7] G. Märkl, R. Ehrh, H. Sauer, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 59.
- [8] E. Reimann, E. Hargasser, *Arch. Pharm.* **1989**, 322, 159.
- [9] T. M. Cresp, M. V. Sargent, P. Vogel, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1* **1974**, 37.
- [10] P. Ruggli, *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, 92, 392.
- [11] G. Märkl, J. Stiegler, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, S. Dove, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 14.
- [12] J. Stiegler, Dissertation Universität Regensburg, 1997.
- [13] G. Märkl, M. Hafner, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, M. Porsch, J. Daub, *Tetrahedron* **1996**, 52, 1981.
- [14] G. Märkl, T. Knott, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, *Tetrahedron* **1996**, 52, 11763.
- [15] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, 'Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie', 4. Auflage, Thieme, Stuttgart-New York, 1991.
- [16] A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Clark, 'Programm VAMP 5.01', Oxford Molecular Ltd.; M. J. S. Dewar, E. G. Zoebitsch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, 'Semiempirische AM 1-Methoden', *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.

Eingegangen am 5. August 1999