

Tetraepoxy[32]annulene(4.4.4.4) und ‘Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)’-Dikationen¹⁾

von **Gottfried Märkl***, **Jürgen Stiegler**, **Peter Kreitmeier**

Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg, D-93040 Regensburg

Herrn Prof. Dr. Dr. *h. c. mult.* *Siegfried Hünig* zum 80. Geburtstag gewidmet

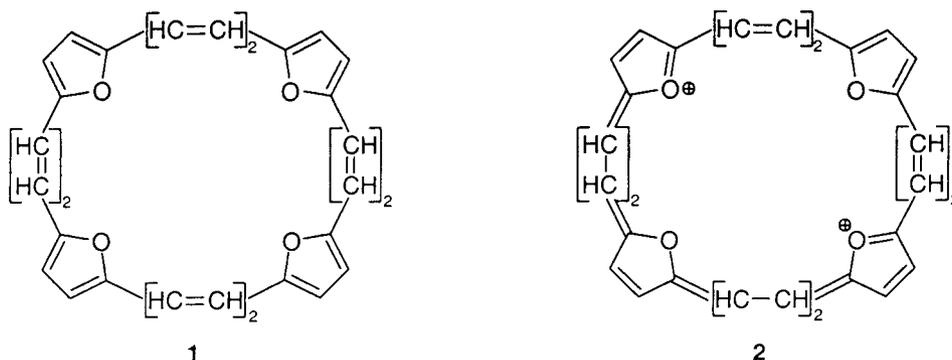
Tetraepoxy[32]annulenes(4.4.4.4) and ‘Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)’ Dications

Of the tetraepoxy[32]annulenes as well as the ‘tetraoxa[30]porphyrin’ dications, hitherto only the (8.0.8.0) and the (6.2.6.2) systems are known to exist in several geometric isomers and to possess antiaromatic and aromatic character, respectively. Here we describe the still missing symmetric member of the [32]annulenes, the tetraepoxy[32]annulene(4.4.4.4) **1** and the corresponding ‘tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)’ dication **2**. The cyclizing *Wittig* reaction of the dialdehyde **3** with the bis-phosphonium salt **7** at 70° yields the configurational isomers **1a** (*ZE,EE,EZ,EE*), **1b** (*ZE,EE,EE,EE*), and **1c** (*EZ,EE,EZ,EE*). All isomers are antiaromatic; in **1a** and **1c**, the two (*E,E*)-buta-1,3-diene-1,4-diyl bridges rotate around the adjacent σ -bonds; the rigidity of **1b** with 3 (*E,E*) bridges prevents any dynamic character. The *Wittig* reaction of **3** with **7** at 20° only yields the kinetically controlled annulene **1c**, and at 120°, an excess of the thermodynamically most stable isomer **1a** is formed. The structure of **1** is elucidated mainly by COSY and NOESY experiments, and the dynamic character of **1a** and **1c** is established by temperature-dependent ¹H-NMR spectroscopy. The oxidation of the isomer mixture **1a–c** with 4,5-dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-diene-1,2-dicarbonitrile (DDQ) gives two isomeric ‘tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)’ dications **2'** and **2''**, which are frozen conformers with the same (*EZ,EE,EZ,EE*)-configuration and geometrically related to **1c**. Semiempirical calculations of **1** and **2** are in full agreement with the experimental results.

1. Einleitung. – Die bislang bekannten Tetraepoxy[32]annulene, die konfigurationsisomeren Tetraepoxy[32]annulene(8.0.8.0) [1] und Tetraepoxy[32]annulene(6.2.6.2) [2] besitzen noch antiaromatischen Charakter. Die durch die ¹H-NMR-Spektroskopie zugänglichen $\Delta\delta$ -Werte für die Paratropie dieser Annulene nehmen allerdings mit zunehmender Ringgrösse ab. Die durch Oxidation dieser Annulene zugänglichen konformations- und konfigurationsisomeren ‘Tetraoxa[30]porphyrin(8.0.8.0)’- [1] und ‘Tetraoxa[30]porphyrin(6.2.6.2)’-Dikationen [2] sind aromatische Systeme; die $\Delta\delta$ -Werte für die Diatropie nehmen mit zunehmender Ringgrösse zu.

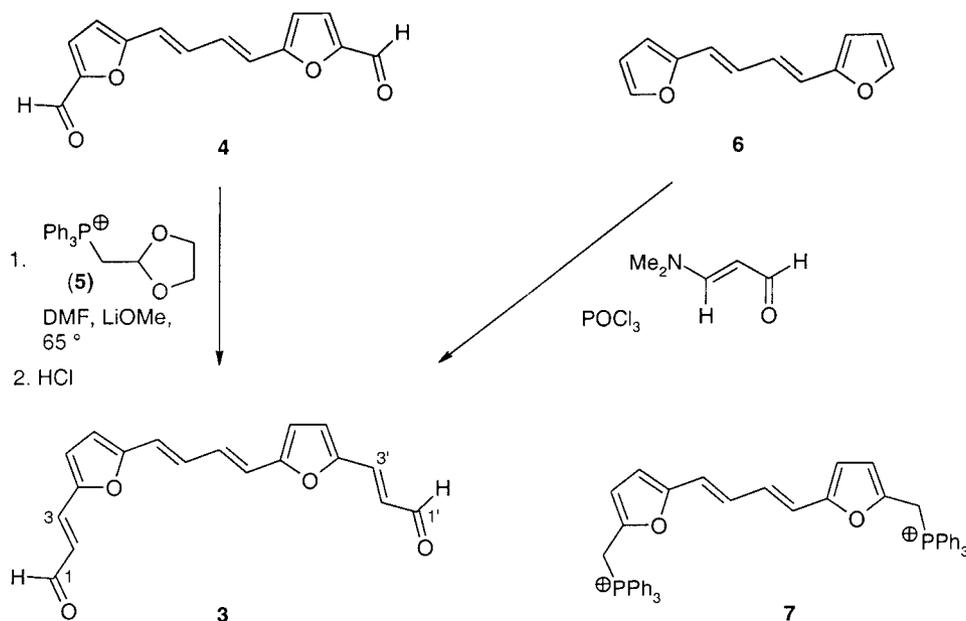
In dieser Arbeit beschreiben wir mit dem Tetraepoxy[32]annulene(4.4.4.4) **1** und dem ‘Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)’-Dikation **2** die Synthese der noch fehlenden symmetrischen Vertreter der Tetraepoxy[32]annulene und ‘Tetraoxa[30]porphyrin’-Dikationen durch eine zweifache cyclisierende *Wittig*-Reaktion des Dialdehyds **3** mit dem Bis-phosphoniumsalz **7**. Die den Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)-Dikationen entsprechenden ‘[30]Porphyrine(4.4.4.4)’ sind bislang nicht bekannt.

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



Das für die cyclisierende *Wittig*-Reaktion zu **1** eingesetzte 2,2'-[*(E,E)*-[Buta-1,3-dien-1,4-diyl]bis(furan-5,2-diyl)]bis[*(E)*-prop-2-enal] (**3**) [3] wird aus dem 5,5'-[*(E,E)*-Buta-1,3-dien-1,4-diyl]bis[furan-2-carbaldehyd] (**4**) [4] durch Homologisierung mit (1,3-Dioxolan-2-ylmethyl)triphenylphosphonium-bromid (**5**) [5] erhalten. Das durch Umsetzung von **4** mit **5** in DMF mit LiOMe zunächst als rotes Öl erhältliche Bis-acetal wird durch Rühren mit 2N HCl zum Dialdehyd **3** hydrolysiert. Durch chromatographische Reinigung und Umkristallisation aus Nitromethan erhält man **3** in Form metallisch schimmernder, violetter Kristalle in 62% Ausbeute. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) zeigt, dass alle Doppelbindungen (*E*)-konfiguriert sind [6]. Einen eleganten Zugang zu **3** eröffnet die *Vilsmeier*-Reaktion von 2,2'-(*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl]bis[furan] (**6**) mit 3-(Dimethylamino)prop-2-enal [7] bei -50° . Auch hier wird **3** in der (all-*E*)-Konfiguration in 74% Ausbeute erhalten.

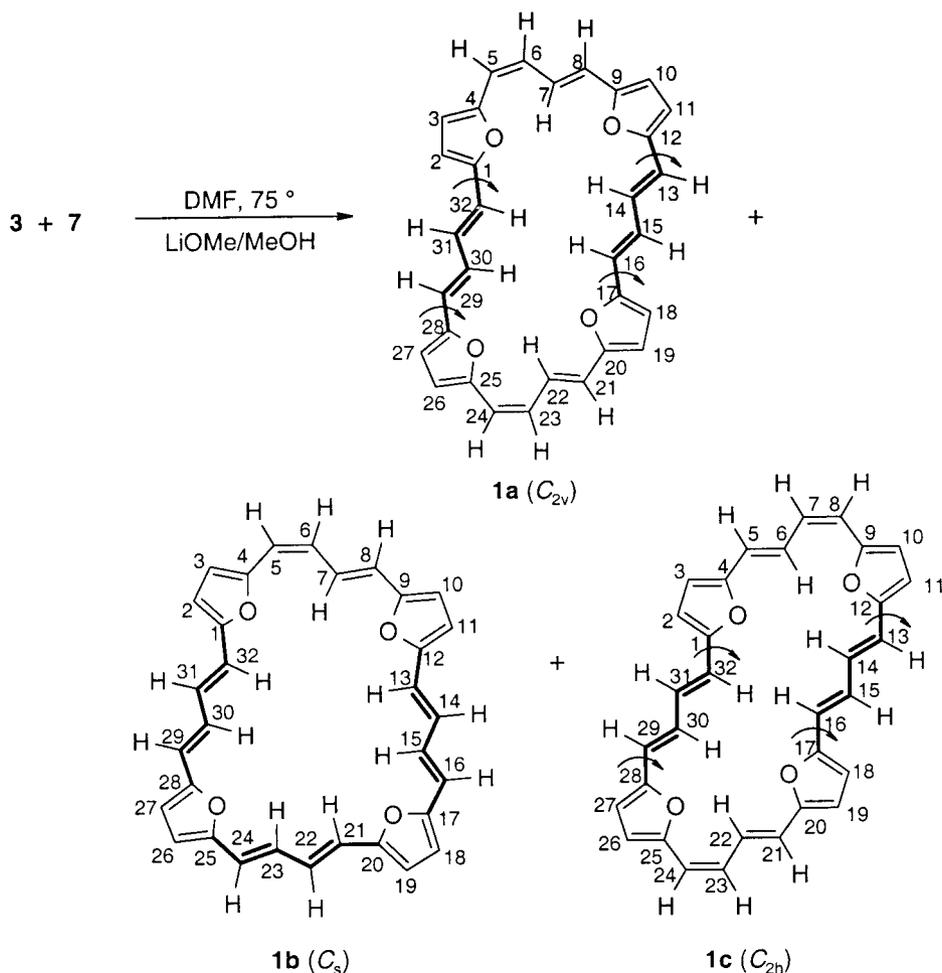
Schema 1



Die Synthese des Bis-phosphonium-Salzes **7** aus **4** wurde bereits beschrieben [4].

2. Ergebnisse. – 2.1. *Synthese von Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4) 1.* Die cyclisierende Wittig-Reaktion des Dialdehyds **3** und Bisphosphonium-Salzes **7** in abs. DMF wird durch Zutropfen einer frisch bereiteten LiOMe-Lösung in MeOH bei 75° unter Lichtausschluss innert 36 h durchgeführt (Ruggli-Ziegler'sches Verdünnungsprinzip). Das schwarze Rohprodukt wird nach chromatographischer Entfernung des Triphenylphosphin-oxids (Kieselgel, CH₂Cl₂) nochmals chromatographiert (neutrales Al₂O₃, CHCl₃/Petrolether 1:1), wobei braungrünes kristallines **1** in 9% Ausbeute isoliert wird. Im Vergleich zum UV/VIS-Spektrum des Tetraepoxy[28]annulens(4.2.4.2) ((*EE,Z,EE,Z*)-Isomer: 388 nm (176700); (*EE,Z,EE,E*)-Isomer: 370 (108600) und 388 nm (155800)) [4] ist das langwelligste Absorptionsmaximum von **1** um 28 nm batchochrom verschoben bei einer Zunahme der ε-Werte um 50000 bzw. 70000 (s. Fig. 1).

Schema 2



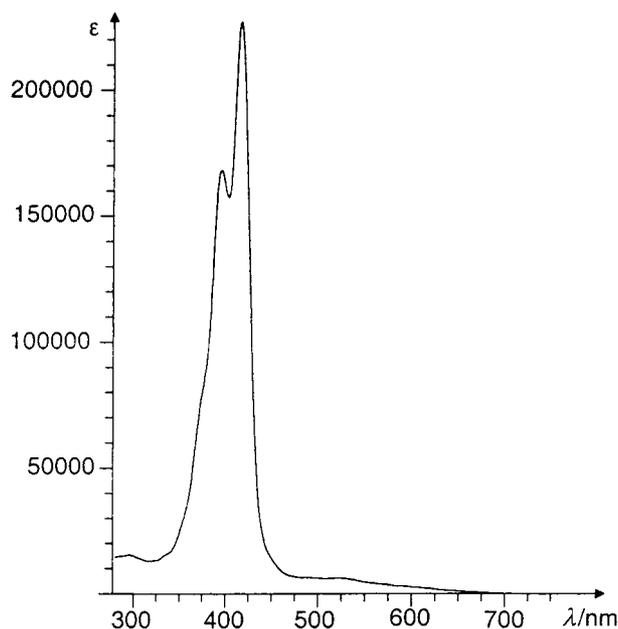


Fig. 1. UV/VIS-Spektrum (CHCl_3) von **1**. λ [nm] (ϵ) 395 (168400), 416 (227100).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopische und analytische Untersuchungen zeigen, dass das erhaltene Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4) **1** ein Gemisch aus den Konfigurationsisomeren **1a–c** darstellt. Die Isomeren **1a** und **1c** sind dynamische Moleküle; die gegenüberliegenden (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken rotieren um die zu den Furan-Ringen benachbarten σ -Bindungen. Das Isomer **1b** ist durch die dritte (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücke so rigide, dass eine Moleküldynamik unterbunden wird.

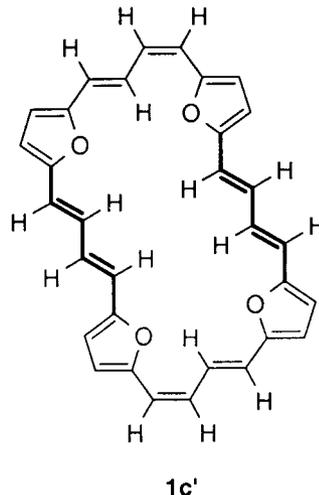
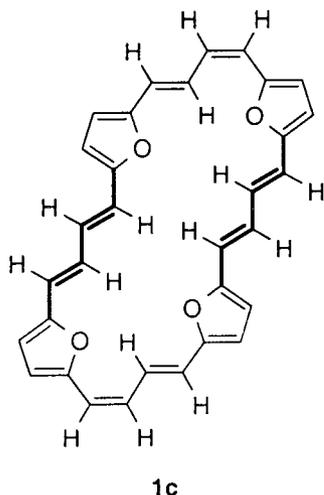
Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **1** bei 21° lässt trotz seiner Komplexität drei Bereiche erkennen (Fig. 2, a). Die Signale im Tieffeldbereich bei 8,53–9,73 ppm lassen sich eindeutig den inneren Perimeterprotonen zuordnen, sie bestätigen überdies den antiaromatischen Charakter von **1**. Die breiten Signale bei 6,74–7,85 ppm lassen auf äquilibrierende Protonen rotierender (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken schliessen. Für die hohe Signaldichte bei 5,38–6,22 ppm sind die übrigen äusseren 18 (17) Perimeterprotonen verantwortlich. Wegen der Überlagerungen der Signale der Furan-Protonen und der äusseren Protonen der nicht dynamischen C_4 -Brücken ist eine exakte Auswertung nicht möglich. Die inneren Perimeterprotonen von **1** bei 8,53–9,73 ppm erscheinen bei entsprechender Spreizung als 6 *dd* und 3 *d*, was dem Vorliegen der drei Isomeren **1a–c** entspricht; d. h. das rigide Isomer **1b** mit C_s -Symmetrie zeigt für die 7 inneren Protonen 4 *dd* und 3 *d*, und **1a** und **1c** mit C_{2v} - bzw. C_{2h} -Symmetrie ergeben für die äquivalenten inneren Protonen der (*Z,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken jeweils 1 *dd*. Bei 50° ist die Geschwindigkeit der Rotation um die Einfachbindungen deutlich erhöht, sodass die bei 21° breiten Signale bei 6,74–7,85 ppm der Diendiyl-Brücken von **1** 3 *AA'BB'*-Systeme, 1 *dd* und 2 *d* bilden (Fig. 2, b). Bei -100° sind die Rotationen in **1a** und **1c** eingefroren; die Signale bei 6,74–7,85 ppm sind verschwunden zugunsten

zusätzlicher Signale im Tieffeldbereich bei 8,80–10,15 ppm und im Hochfeldbereich bei 6,34–5,13 ppm (Fig. 2, c).

Die zur endgültigen Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale zu **1a–c** durch COSY- und NOESY-Experimente notwendige chromatographische Auftrennung des Isomerengemisches gelingt nicht. Im folgenden werden deshalb die Bedingungen für die cyclisierende Wittig-Reaktion variiert in der Erwartung, dass sich die Isomerenverhältnisse in **1** ändern.

2.1.1. (*EZ,EE,EZ,EE*)-Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4) **1c**. Unter der Voraussetzung, dass die Annulen-Bildung überhaupt stattfindet, ist zu erwarten, dass sich bei einer niedrigeren Reaktionstemperatur und kürzerer Reaktionszeit das kinetisch kontrollierte Isomer bevorzugt bildet. Tatsächlich ergibt die Umsetzung von Dialdehyd **3** mit dem Ylid des Bis-phosphonium-Salzes **7** in DMF bei Raumtemperatur und einer Zutropfzeit von 10 h unter Lichtausschluss nach chromatographischer Aufarbeitung reines braungrünes pulvriges Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4) **1c** als einziges Produkt in 6% Ausbeute.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1c** bei 55° (Fig. 3) sind unter dem Einfluss des paramagnetischen Ringstroms die inneren Perimeterprotonen H–C(6) und H–C(22)²⁾ der (*E,Z*)-1,3-Butadien-1,4-diyl-Brücken tieffeldverschoben (*dd*, δ 9,61). Die Protonen der (*Z*)-Doppelbindungen (H–C(7), H–C(8), H–C(23) und H–C(24)) bilden ein komplexes Spinsystem. Die Furan-Protonen sind aufgrund der C_{2h} -Symmetrie paarweise chemisch und magnetisch äquivalent und bilden 4 *d*. Die 8 Protonen der rotierenden (*E,E*)-1,3-Dien-1,4-diyl-Brücken bilden 2 *d* und 2 *dd* zwischen 6,69 und 7,81 ppm. Die exakte Auswertung des Spektrums erfolgt mit Hilfe von COSY- und NOESY-Experimenten. Im (*EE,Z,EE,Z*)-Tetraepoxy[28]annulen(4.2.4.2) bewirken die rotierenden (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken formal eine Symmetrieerhöhung von C_{2h} nach D_{2h} ; die Protonen sind paarweise chemisch aber nicht magnetisch äquivalent und bilden ein *AA'BB'*-System. Da die 8 Protonen der



²⁾ Annulen-Numerierung; für systematische Namen, s. *Exper. Teil*.

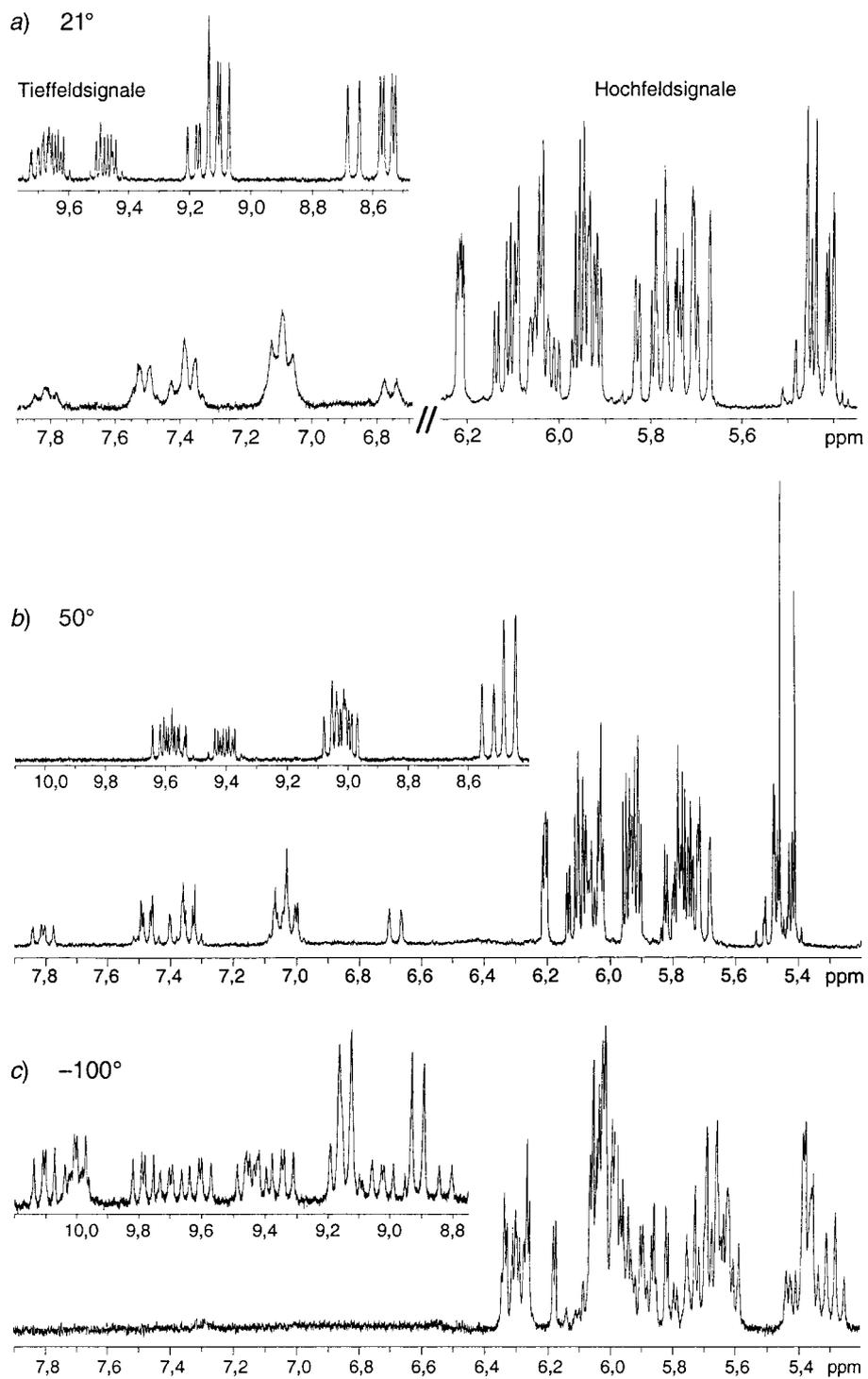


Fig. 2. ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, (D₈)THF) von **1** (=1a–c) a) bei 21°, b) bei 50° und c) bei –100°

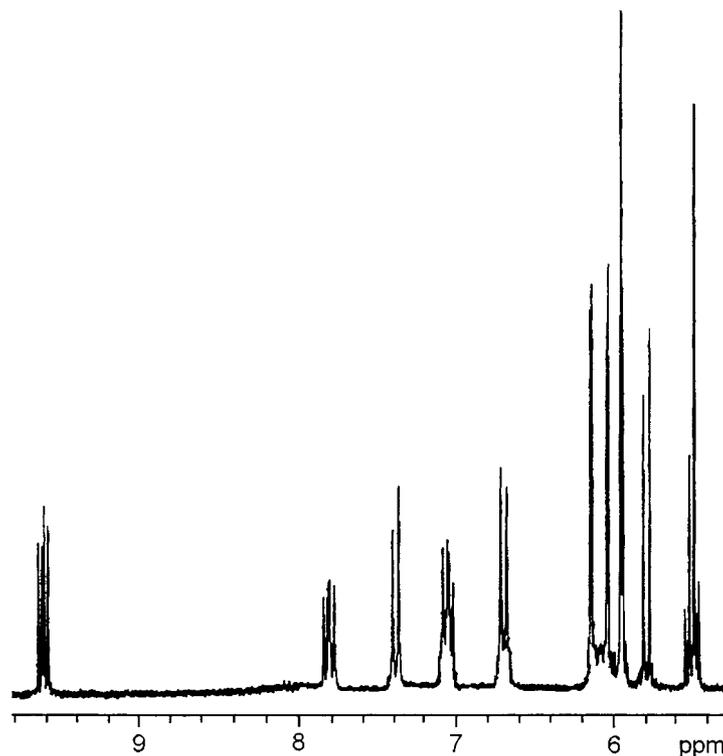


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, (D_8) THF) von **1c** bei 50°

(E,E) -Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken in **1c** weder chemisch noch magnetisch äquivalent sind, bilden sie im Gegensatz zum [28]Annulen kein $AA'BB'$ -System; die Doppelbindungen der (E,E) -Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken sind (Z) - bzw. (E) -Doppelbindungen der (E,Z) -Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken benachbart.

Bei -100° sind die Rotationen der (E,E) -Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken von **1c** eingefroren. Im Tieffeldbereich des Spektrums treten für die inneren Perimeterprotonen der (E,E) -Diendiyl-Brücken je 2 dd (10, 10 und 9,34 ppm; 9,98 und 9,09 ppm) und 2 d für den (E) -En-1,2-diyl-Teil der (E,Z) -Diendiyl-Brücke auf. Die Doppelung der Signale erklärt sich durch das Vorliegen von 2 eingefrorenen Konformerstrukturen **1c** und **1c'**.

2.1.2. (ZE,EE,EZ,EE) -Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4) **1a**. Wie erwartet führt die cyclisierende Wittig-Reaktion zu **1** bei der höheren Temperatur von 120° (**3** und **7** in abs. DMF, Zutropfen von LiOMe-Lösung inert 12 h) zur bevorzugten Bildung des thermodynamisch stabilsten Produkts. Die chromatographische Aufarbeitung liefert eine erste Fraktion mit **1a/1c** im Verhältnis 4 : 1 und eine zweite Fraktion mit **1a/1c** im Verhältnis 1,2 : 1, wobei die Gesamtausbeute von **1a** und **1c** jedoch nur noch 1% beträgt. Die starke Anreicherung von **1a** erlaubt aber die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung von **1a** bei 50° (Fig. 4) sowie die Zuordnung der Signale und damit der Konfiguration und Konformation (COSY- und NOESY-Experimente). Im Gegensatz

zu **1c** zeigt **1a** bei 50° 4 $AA'BB'$ -Systeme, da wegen der Rotationsdynamik der (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken **1a** C_{2v} -symmetrisch ist. Da als Folge dieser Symmetrie die Protonen jeder einzelnen (*E,E*)-Diendiyl-Brücke paarweise chemisch aber nicht magnetisch äquivalent sind, liefert jede C_4 -Brücke 2 $AA'BB'$ -Systeme.

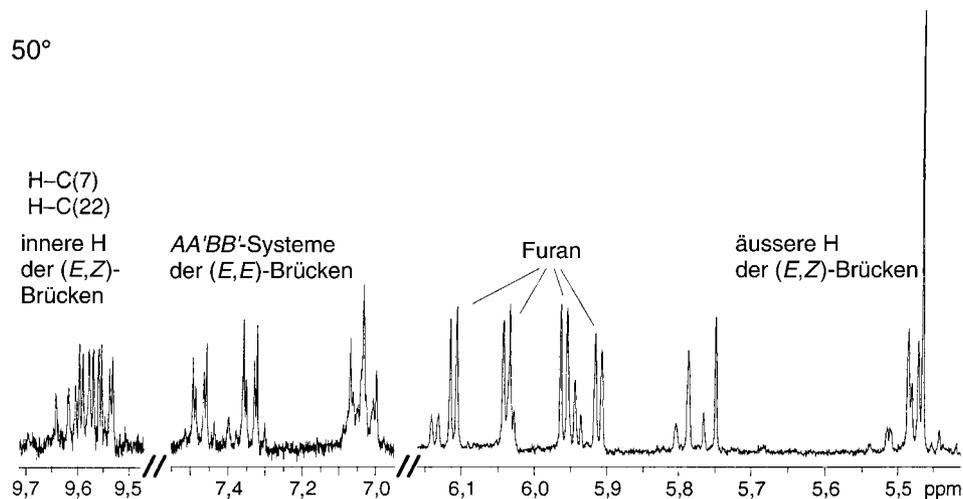


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, (D_8) THF) von **1a** bei 50°

Die temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1a** belegen die Moleküldynamik (Fig. 5). Die bei 50° scharfen $AA'BB'$ -Systeme sind bereits bei Raumtemperatur deutlich verbreitert, bei –60°, der Koaleszenztemperatur, sind diese Signale verschwunden und neue Signale treten im Hoch- wie im Tieffeldbereich auf. Bei –90° ist die Rotation so weit eingeschränkt, dass sich die scharfen Signale der inneren Perimeterprotonen bei tiefem Feld, die der äusseren Perimeterprotonen bei hohem Feld gebildet haben. Eine exakte Auswertung des Spektrums ist nicht möglich, da die (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken bei eingefrorener Rotation zur Bildung von zwei Konformeren **1a** und **1a'** mit C_s -Symmetrie führen, deren Protonen fast identische Signallagen besitzen.

2.1.3. (*ZE,EE,EE,EE*)-Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4) **1b**. Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1a** und **1c** bei 50° (Fig. 3 und 4) mit dem des Gemisches **1a**–**c** (Fig. 2, b) und dessen COSY- und NOESY-Daten erhärten die vorgeschlagene Struktur für **1b**, dessen Rein-Herstellung nicht gelang. So werden die $AA'BB'$ -Signale bei 6,66–7,81 ppm ausschliesslich durch die Protonen der rotierenden (*E,E*)-Diendiyl-Brücken von **1a** und **1c** verursacht und die 2 *dd* bei 9,61 und 9,56 ppm sind auf die inneren Perimeterprotonen der (*E,Z*)-Diendiyl-Brücken von **1a** und **1c** zurückzuführen. Das *dd* bei 9,56 ppm kann dem inneren Perimeterproton H–C(7) von **1b** zugeordnet werden, und die 3 *dd* bei 8,97–9,07 ppm und 3 *d* bei 8,53 und 8,46 ppm (2 *d*) sind aufgrund ausgeprägter Kreuzpeaks im NOESY den drei (*E,E*)-Buta-1,3-diyl-1,4-Brücken von **1b** zuzuschreiben. Das COSY-Experiment zeigt die Kopplung von H–C(22) zu H–C(23) und H–C(24) (δ 5,41, *m*) des En-1,2-diyl-Teils der (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücke von **1b** an. Auch wenn sich die Tieffeldsignale von **1b** nicht

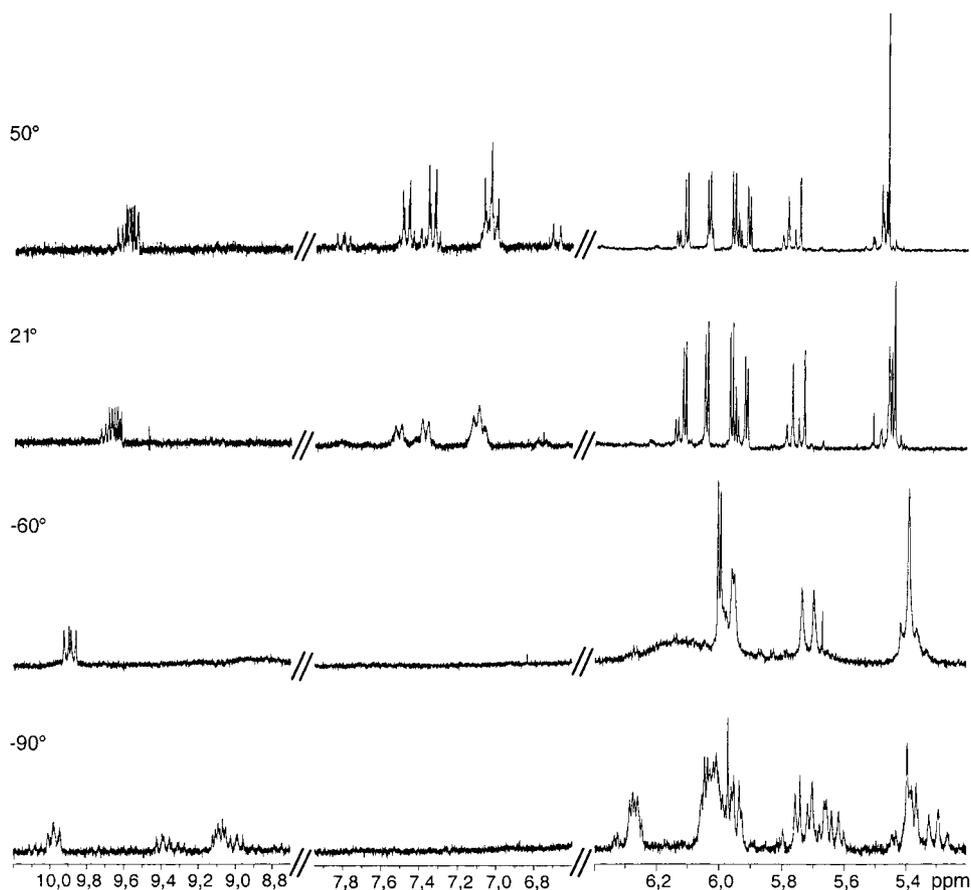
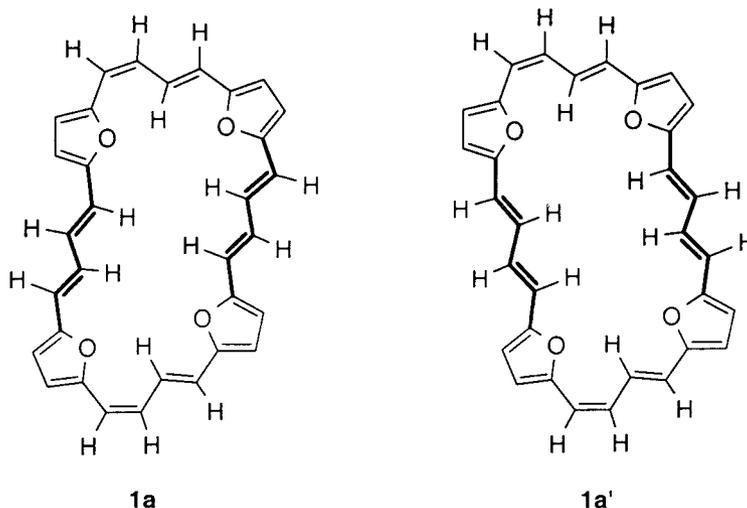


Fig. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, (D_8) THF) von **1a** bei -90° , -60° , 21° und 50°

exakt analysieren lassen, kann die Konfiguration von **1b** als gesichert angesehen werden.

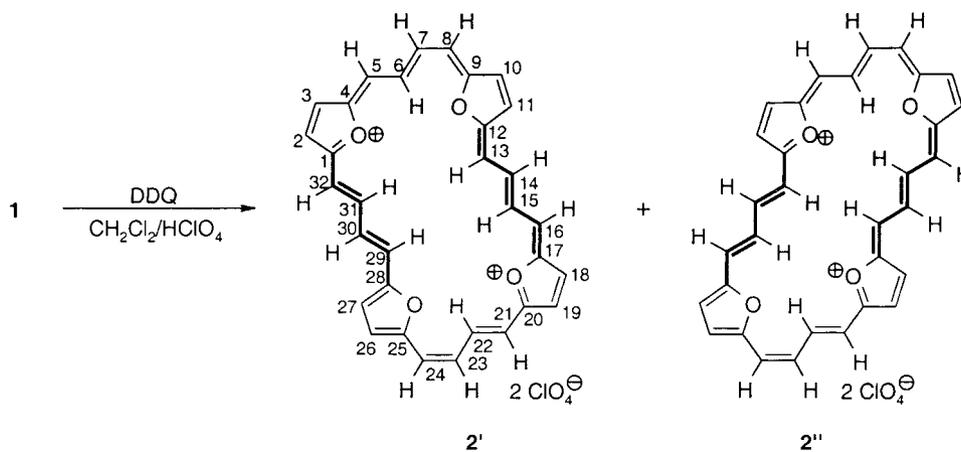
2.2. *Oxidation des Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4)-Gemisches 1a–c zum (EZ,EE,EZ,EE)-‘Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)’-Diperchlorat 2.* Bei der Oxidation des Gemisches **1a–c** mit 4,5-Dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dien-1,2-dicarbonitril (DDQ) in CH_2Cl_2 bei -70° scheidet sich das Dikation **2** in Form schwarzer Flocken ab (Schema 3). Nach der Aufarbeitung (70% Perchlorsäure und H_2O) wird das Diperchlorat **2** als dunkelgrünes, mikrokristallines Pulver in 75% Ausbeute erhalten. Der Molekülionenpeak im FAB-MS bei m/z 235 ist charakteristisch für die dikationische Spezies **2**. Die Lösungen von **2** in verschiedenen Solventien zeigen eine ausgeprägte Solvatochromie. In HClO_4 löst sich **2** mit kräftig rotbrauner Farbe, in CF_3COOH ist **2** rosafarben, in DMSO dunkelrot mit grünlichem Stich und in Aceton violett. Die violettroten Lösungen in DMF bzw. Nitromethan verfärben sich in kurzer Zeit bräunlich, was auf Redox-Folgeprozesse schliessen lässt. Im UV/VIS/NIR-Spektrum (Fig. 6) von **2** liegt die *Soret*-Doppelbande mit 541 und 577 nm gegenüber der des



'Tetraoxa[26]porphyrin(4.2.4.2)'²⁺-Dikations um 42 nm bathochrom verschoben; die *Q*-Banden bei 854–1001 nm sind gegenüber dem '[26]Porphyrin'²⁺-Dikation um über 100 nm langwellig verschoben. Das in Fig. 6 angeführte Spektrum von (*EE,Z,EE,Z*)-'Tetraoxa[26]porphyrin(4.2.4.2)'²⁺-Dikation lässt auf eine strukturelle Verwandtschaft mit **2** schließen.

Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt die Diatropie und damit Aromatizität von **2** sowie das Vorliegen von 2 Konformeren **2'** und **2''**, die sich formal vom Tetraepoxy[32]-annulen(4.4.4.4) **1c** ableiten (Fig. 7). Die inneren Perimeterprotonen liegen bei –9,07 bis –10,59 ppm, die äusseren Perimeterprotonen liegen im Bereich von 11,47–16,36 ppm. Entsprechend dem Vorliegen von **2'** und **2''** besteht das ¹H-NMR-Spektrum

Schema 3. 'Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)'²⁺-diperchlorate **2'/2''**: Konformationsisomere mit eingefrorener Rotation



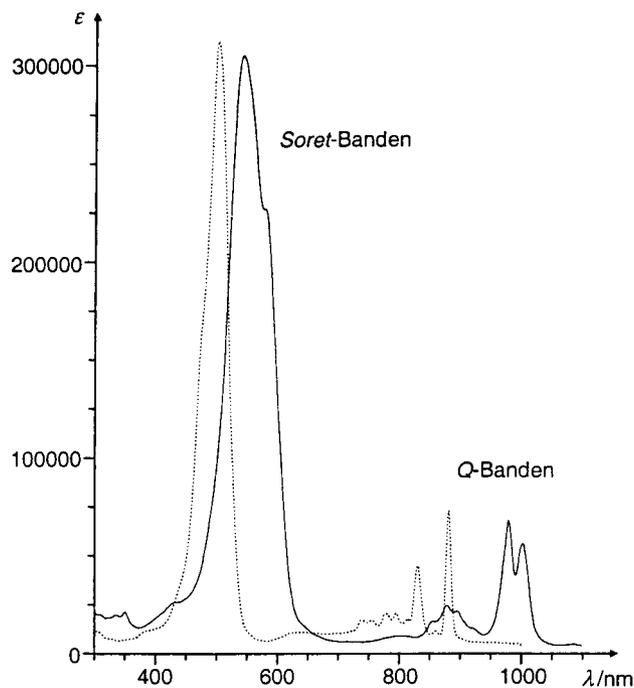


Fig. 6. UV/VIS/NIR-Spektrum (CF_3COOH) von **2** (—) und (EE,Z,EE,Z) -‘Tetraoxa[26]porphyrin(4.2.4.2)’-Dikation (·····). **2**: λ [nm] (ϵ) 310 (20200), 335 (19800), 350 (21500), 430 (26300), 541 (306500), 577 (228700), 659 (10400), 854 (16700), 878 (24600), 896 (21600), 920 (13000), 979 (68400), 1001 (56200). (EE,Z,EE,Z) -‘Tetraoxa[26]porphyrin(4.2.4.2)’-Dikation: λ [nm] (ϵ) 499 (325600), 737 (14000), 755 (14000), 778 (17500), 794 (17800), 813 (14800), 830 (43400), 859 (8100), 882 (26800).

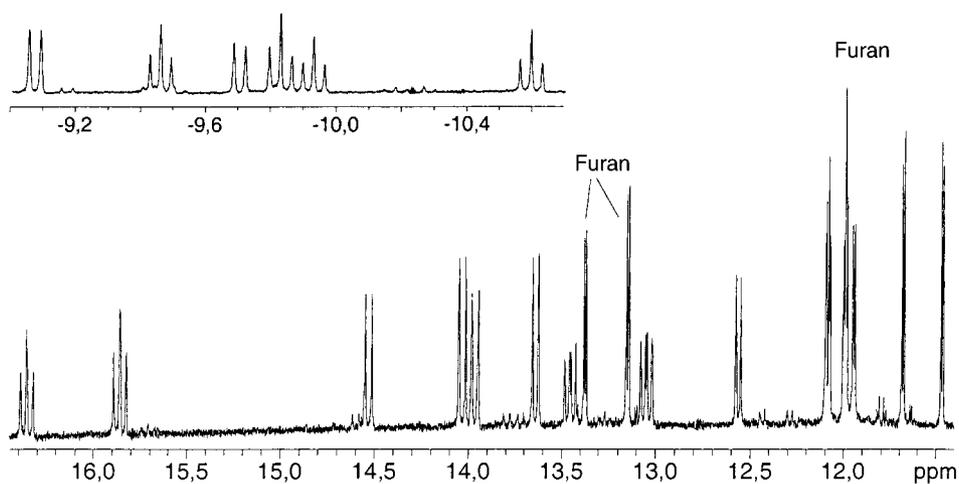


Fig. 7. 1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CF_3COOD) von **2'**/**2''**. Bei 12,09 ppm ist ein ‘cis-d’ von **2'** mit einem Furan-Signal von **2''** überlagert.

aus zwei Signalgruppen mit je 12 Signalen im Verhältnis 1:1,3. Mit Hilfe der COSY- und NOESY-Experimente ist die vollständige Analyse der Konfiguration und der Konformation von **2'** und **2''** möglich. Die Konformeren **2'** und **2''** unterscheiden sich nur durch die Anordnung der beiden (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken, deren Rotation im Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4) **1** entsprechend der Geometrie bei der Oxidation zu **2'** und **2''** eingefroren wurde. Da die Tetraepoxy[32]annulene **1a–c** ausschliesslich zu den Dikationen **2'/2''** mit der Konfiguration von **1c** oxidiert werden, müssen die Annulene **1a** und **1b** während der Oxidation – wahrscheinlich auf der Stufe des Radikalkations – zur Konfiguration von **1c** bzw. **2** (*E/Z*)-isomerisiert werden.

Die sechs inneren Perimeterprotonen (H–C(6), H–C(13), H–C(15), H–C(22), H–C(29), H–C(31)) des diatropen aromatischen Systems **2'** liegen im Bereich von –9,70 bis –10,59 ppm, für **2''** (H–C(6), H–C(14), H–C(16), H–C(22), H–C(30), H–C(32)) im Bereich von –9,07 bis –9,83 ppm²). Die Signale der äusseren Perimeterprotonen der Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken treten in Übereinstimmung mit den Werten der bereits beschriebenen 'Tetraoxa[30]porphyrin(6.2.6.2)'-Dikationen [2] und der 'Tetraoxa[30]porphyrin(8.0.8.0)'-Dikationen [1] bei extrem tiefem Feld auf (**2'**, δ 12,56–16,36 ppm; **2''**, δ 12,09–15,86 ppm). Die $\Delta\delta$ -Werte für **2'** sind 25,69, für **2''** 26,95 ppm.

2.3. Reduktion der 'Tetraoxa[30]porphyrin'-Dikationen(4.4.4.4) 2'/2'' zu Tetraepoxy[32]annulenen(4.4.4.4) 1. Bei der Zugabe von *N,N,N',N',N'',N'',N''',N'''*-Octamethylen-1,1,2,2-tetramin zur Suspension von **2'/2''** in CH₂Cl₂ unter Eiskühlung bildet sich augenblicklich das annulen-artige Reduktionsprodukt **1** [8] (s. auch [6]). Chromatographische Aufarbeitung liefert ein Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4)-Gemisch, dessen ¹H-NMR-Spektrum belegt, dass **1a**, **1b** und **1c** zu 32, 52 und 16% vorliegen. Die cyclisierende Wittig-Reaktion bei 75° zu **1** (s. oben) liefert das Isomerengemisch **1a**, **1b** und **1c** zu 27, 50 und 23%. Das Isomerengemisch **1** der Wittig-Reaktion liefert bei der Oxidation ausschliesslich das Dikation **2** mit der Konfiguration von **1c**. Bei der Reduktion von **2** zum Annulen **1** wird aber überraschenderweise das Isomerengemisch **1a–c** mit annähernd gleicher Zusammensetzung wie beim 'nativen' Annulen **1** zurückgebildet.

2.4. Semiempirische Rechnungen zu den Tetraepoxy[32]annulenen(4.4.4.4) 1 und den 'Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)'-Dikationen 2. Die Berechnungen der Standardbildungsenthalpien $\Delta\Delta H_f^{\text{AM1}}$ für die Tetraepoxy[32]annulene(4.4.4.4) **1** stimmen exzellent mit den experimentellen Befunden überein. Dass die cyclisierende Wittig-Reaktion zu **1** bei 120° ausschliesslich **1a** liefert, bestätigen die Rechnungen dadurch, dass **1a** das thermodynamisch stabilste Annulen ist. Die Wittig-Reaktion zu **1** bei Raumtemperatur führt zum kinetisch kontrollierten Produkt **1c**; nach den Rechnungen ist **1c** um 0,73 kcal/mol energiereicher als **1a**. Die Annulene **1a** und **1c** sind nahezu planar, während das bei 75° zusätzlich gebildete **1b** stark verdrillt ist. Diese Verdrillung führt zu einem gegenüber **1a** und **1c** deutlich geringeren paramagnetischen Ringstrom und zu einem um 8,89 kcal/mol höheren Energieniveau. Die Bildung des (all-*E*)-Annulens mit einem berechneten $\Delta\Delta H_f^{\text{AM1}}$ -Wert von 13,56 kcal/mol erfolgt demgemäss nicht (Fig. 8). Die Rechnungen zeigen überdies, dass die (*EZ,EE,EZ,EE*)-'Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)'-Dikationen **2'** und **2''** mit identischer Energie und der Konfiguration des Annulens **1c** die stabilsten Vertreter sind, während das Dikation mit der Konfiguration von **1a** um 2,97 kcal/mol energiereicher ist. Das sich von **1b** ableitende Dikation ist ebenfalls stark verdrillt und gegenüber **2** um 13,18 kcal/mol

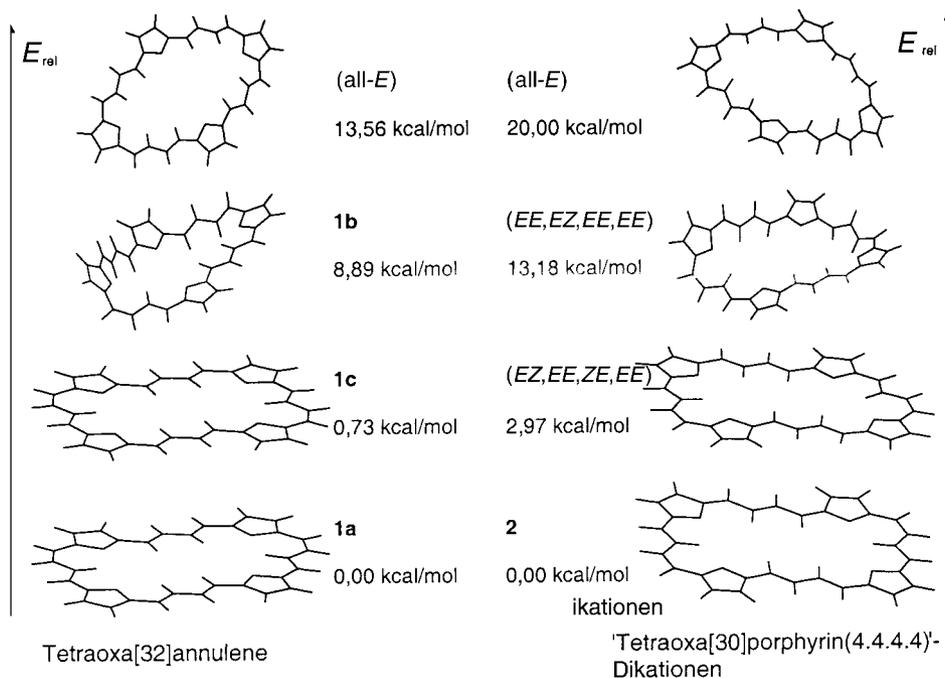


Fig. 8. Berechnete Strukturen ausgewählter Tetraepoxy[32]annulene(4.4.4.4) **1** und 'Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)''-Dikationen **2**

energiereicher. Das (all-*E*)-'Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)''-Dikation liegt 20,00 kcal/mol über dem Energieinhalt von **2**.

3. Schlussfolgerung. – Mit dem Tetraepoxy[32]annulene(4.4.4.4) **1** und 'Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)''-Dikation **2** sind die bislang fehlenden symmetrischen Vertreter der Tetraepoxy[32]annulene und der 'Tetraoxa[30]porphyrin''-Dikationen erstmals beschrieben. Bei der Synthese durch die cyclisierende Bis-*Wittig*-Reaktion (bei 75°) werden die drei isomeren Tetraepoxy[32]annulene(4.4.4.4) **1a** (*ZE,EE,EZ,EE*), **1b** (*ZE,EE,EE,EE*) und **1c** (*EZ,EE,EZ,EE*) im Isomerenverhältnis 27 : 50 : 23 erhalten. Die semiempirischen Rechnungen zu den Tetraepoxy[32]annulenen(4.4.4.4) **1** belegen, dass **1a** das thermodynamisch stabilste Annulene und das planare **1c** das kinetisch kontrollierte Produkt ist. Die cyclisierende *Wittig*-Reaktion zu **1** bei Raumtemperatur liefert demgemäss ausschliesslich das kinetisch kontrollierte Produkt **1c**, bei erhöhten Temperaturen (120°) wird das thermodynamisch stabilste Annulene **1a** erhalten. Die semiempirischen Rechnungen bestätigen überdies, dass das gebildete (*EZ,EE,EZ,EE*)-'Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)''-Dikation **2** der stabilste Vertreter ist. Das Annulene **1b** ist nach den Rechnungen stark verdrillt und liegt 8,89 kcal/mol über dem energetisch stabilsten Annulene **1a**. Dass **1b** bei 75° trotzdem zu etwa 50% gebildet wird (**1a**, 27%; **1c**, 23%) ist überraschend und nicht interpretierbar.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen an vergleichbaren Tetraepoxy[24]-, Tetraepoxy[28]-, Tetraepoxy[32]- und Tetraepoxy[36]annulenen sind die (*E,E*)-Buta-

1,3-dien-1,4-diyl-Brücken in den Annulenen **1a** und **1c** bis *ca.* -80° rotationsaktiv; sie rotieren als Ganzes um die benachbarten σ -Bindungen. Im stark gespannten, verzerrten Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4) **1b** sind Rotationen nicht zu beobachten. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen bestätigen die Paratropie der Annulene **1a** und **1c**, in geringerem Mass beim verdrillten Annulene **1b**. Die Tetraepoxy[32]annulene(4.4.4.4) **1** sind demgemäss antiaromatische Systeme. Die Diatropie des 'Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)'-Dikations **2** (**2'**, $\Delta\delta = 25,69$ ppm; **2''**, $\Delta\delta = 26,95$ ppm) ist sehr ausgeprägt und bestätigt **2** eindeutig als aromatisches System.

Experimenteller Teil

Allgemeines. UV/VIS-Spektren: Hitachi U-2000-Spektrophotometer, $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ in nm. UV/VIS/NIR-Spektren: Perkin-Elmer Lambda-9-Spektrophotometer; $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ in nm. IR-Spektren: Beckman Acculab I; in cm^{-1} . NMR-Spektren: Bruker ARX-400 (400,1 (^1H) und 100,6 (^{13}C) MHz); δ in ppm, J in Hz. Massenspektren: Finnigan MAT 311A und 112S(EI) und Finnigan MAT 95(FAB); m/z (rel. %).

Berechnungen. Die Berechnung der Molekülgeometrien sowie der zugehörigen thermodynamischen und spektroskopischen Daten erfolgte auf semiempirischem Niveau (AM1-Rechnungen) mit dem Programm VAMP 5.01. Die ermittelten Geometrien wurden durch Kraftfeldrechnung vorkoordiniert (MOBY 1.4, HyperChem 3.0) und auf AM1-Niveau vollständig optimiert. Die Energiehyperflächenminima der berechneten Geometrien wurden durch Schwingungsanalyse überprüft.

2,2'-[[(*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl]bis(furan-5,2-diyl)]bis[(*E*)-prop-2-enal] (**3**). a) Zu 1,21 g (5,00 mmol) 5,5'-[(*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl]bis[furan-2-carbaldehyd] (**4**) und 4,29 g (10,0 mmol) (1,3-Dioxolan-2-ylmethyl)triphenylphosphonium-bromid (**5**) in 400 ml abs. DMF wird unter N_2 eine aus 175 mg (25,0 mmol) Li-Sand und 30 ml abs. MeOH bereitete LiOMe-Lsg. bei 80° innerhalb von 30 min getropft. Es wird noch 24 h bei 65° gerührt, auf 400 ml H_2O gegossen und mit Et_2O (3×300 ml) extrahiert. Nach Eindampfen wird das als rotes Öl erhaltene Bis-acetal in 50 ml THF mit 20 ml 2N HCl in 3 h bei RT. hydrolysiert. Man giesst auf 200 ml H_2O und saugt den roten Niederschlag ab. Die Umkristallisation aus Nitromethan liefert reines **3** (912 mg, 62%). Metallisch glänzende Kristalle. Schmp. $200-201^\circ$.

b) Zu 6,26 g (63,2 mmol) 3-(Dimethylamino)prop-2-enal werden bei -30° vorsichtig 9,20 g (60,0 mmol) POCl_3 zugetropft. Nach 30 min Rühren bei RT. werden 0,56 g (30,0 mmol) 2,2'-[(*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl]bis[furan] (**6**) in 100 ml CH_2Cl_2 bei -50° zugesetzt. Man lässt auf RT. kommen, rührt 1 h und erhitzt dann noch 10 min zum Sieden. Man giesst auf 400 ml H_2O , neutralisiert mit 2N NaOH und trennt die org. Phase ab. Die Aufarbeitung liefert 4,35 g (74%) **3**. IR (KBr): 1660vs (C=O), 1620m und 1610m (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 9,63 (*m*, $^3J = 7,8$, 2 H, H-C(1)); 7,17 (*d*, $^3J = 15,5$, 2 H, H-C(3)); 6,98 (*AA'BB'*, CH=CH-CH=CH); 6,80 (*AB*, $^3J = 3,6$, 2 H, H-C(4) fur); 6,64 (*dd*, $^3J = 15,5$, 7,8, 2 H, H-C(2)); 6,52 (*AA'BB'*, CH=CH-CH=CH); 6,49 (*AB*, $^3J = 3,6$, 2 H, H-C(3)(fur)). $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3): 192,6 (C(1)); 156,2, 150,5 (C(2)(fur), C(5)(fur)); 136,7 (C(3)); 130,1 (CH=CH-CH=CH); 125,7 (C(2)); 120,8 (CH=CH-CH=CH); 119,5 (C(4)(fur)); 113,0 (C(3)(fur)).

1,4:9,12:17,20:25,28-Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4) (= 33,34,35,36-Tetraoxapentacyclo[28.2.1.1^{6,9}.1^{14,17}.1^{22,25}]-hexatriaconta-2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28,30,32-hexadecaen; **1**). Zur Lsg. von 589 mg (2,00 mmol) **3** und 1,79 g (2,00 mmol) **7** in 400 ml abs. DMF unter reinstem N_2 und Lichtausschluss bei 75° tropft man innerhalb von 36 h die frisch bereitete Lsg. von 35,0 mg (5,00 mmol) Li-Sand in 100 ml abs. MeOH über ein Mariott'sches Rohr zu (1-l-Dreihalskolben). Nach Zugabe rührt man noch 2 h bei 75° weiter und dampft die Lsgm. im Wasserstrahlpumpenvakuum ab. Das Triphenylphosphin-oxid wird chromatographisch abgetrennt (Kieselgel, CH_2Cl_2) und das rotviolette Rohprodukt chromatographiert (neutrales Al_2O_3 (Akt. I-II) CHCl_3 /Petrolether ($50-70^\circ$) 1:1 oder THF/Cyclohexan 1:2). Die erste grüne Zone ergibt 85,0 mg (9,0%) **1** (**1a/1b/1c** 1:2,2:2). Braungrünes, mikrokristallines Pulver. Schmp. $>300^\circ$ (Zers.). PI-FD-MS (CH_2Cl_2): 474 (2, $[M+2\text{H}]^+$), 473 (24, $[M+H]^+$), 472 (100, M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (472,5): C 81,33, H 5,12; gef. C 81,80, H 5,46.

(*EZ,EE,EZ,EE*)-1,4:9,12:17,20:25,28-Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4) (**1c**). Wie für **1** beschrieben, aus 150 mg (0,50 mmol) **3**, 450 mg (0,50 mmol) **7**, 100 ml abs. DMF und 9,0 mg Li-Sand in 25 ml abs. MeOH (Zutropfen bei RT. innert 10 h): 7,00 mg (3%) **1c**. Grünbraunes Pulver. Schmp. $>300^\circ$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, (D_8)THF, 50°): 9,61 (*dd*, $^3J = 15,2$, 10,2, H-C(6), H-C(22)); 7,81 (*dd*, $^3J = 15,4$, 11,2 H-C(15), H-C(31)); 7,38 (*d*, $^3J = 15,4$, H-C(13), H-C(29)); 7,04 (*dd*, $^3J = 15,4$, 11,3, H-C(14), H-C(30)); 6,69 (*d*, $^3J = 15,4$, H-C(16), H-C(32)); 6,13 (*d*, $^3J = 3,6$, H-C(11), H-C(27)); 6,03 (*d*, $^3J = 3,6$, H-C(2), H-C(18)); 5,94

(2*d*, $^3J=3,6$, 3,6, H–C(10), H–C(26), H–C(3), H–C(19)); 5,78 (*d*, $^3J=15,3$, H–C(5), H–C(21)); 5,48 (*m*, H–C(7), H–C(23), H–C(8), H–C(24)).

(ZE,EE,EZ,EE)-1,4:9,12:17,20:25,28-Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4) (**1a**). Wie für **1c** beschrieben, aber bei 120° innerhalb von 12 h. Aus der hellgrünen Chromatographiezone werden eine erste Fraktion aus **1a/1c** 4:1 und eine zweite Fraktion aus **1a/1c** 1,2:1 isoliert. Gesamtausbeute 3,00 mg (1%). ¹H-NMR (400 MHz, (D₈)THF, 50°; **1a**): 9,56 (*dd*, $^3J=15,1$, 9,2, H–C(7), H–C(22)); 7,47 (*AA'BB'*, H–C(29), H–C(32)); 7,34 (*AA'BB'*, H–C(13), H–C(16)); 7,05 (*AA'BB'*, H–C(14), H–C(15)); 7,02 (*AA'BB'*, H–C(30), H–C(31)); 6,11 (*d*, $^3J=3,6$, H–C(11), H–C(18)); 6,04 (*d*, $^3J=3,6$, H–C(2), H–C(27)); 5,96 (*d*, $^3J=3,6$, H–C(10), H–C(19)); 5,90 (*d*, $^3J=3,6$, H–C(3), H–C(26)); 5,76 (*d*, $^3J=15,1$, H–C(8), H–C(21)); 5,46 (*m*, H–C(6), H–C(23), H–C(5), H–C(24)).

'Tetraoxa[30]porphyrin(4.4.4.4)-diperchlorate (= 35,36-Dioxa-33,35-dioxoniapentacyclo[28.2.1.1^{6,9}.1^{14,17}.1^{22,25}]-hexatriaconta-1,3,5,7,9,11,13,15,17(35),18,20,22,24,26,28,30(33),31-heptadecaen-diperchlorate; **2/2'**). Die Suspension von 25,0 mg (0,05 mmol) **1a–c** in 25 ml CH₂Cl₂ wird unter Rühren bei –70° mit 45,0 mg (0,20 mmol) DDO versetzt. Der augenblicklich gebildete schwarze Niederschlag wird über eine Glasfritte abgesaugt und mit 10 ml CH₂Cl₂ nachgewaschen. Der Niederschlag wird mit 30 ml 70% HClO₄-Lsg. von der Fritte gelöst. Durch Zugabe von H₂O wird das Perchlorat ausgefällt und abzentrifugiert. Nach dem Abdekantieren der überstehenden Lsg. wird der Niederschlag mit H₂O aufgeschlemmt und erneut zentrifugiert. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 26,0 mg (75%) **2/2'** 1:1,3. Dunkelgrünes, mikrokristallines Pulver. Schmp. > 300°. ¹H-NMR (400 MHz, CF₃COOD; **2'**): 16,36 (*dd*, $^3J=13,4$, 13,4, H–C(14), H–C(30)); 14,53 (*d*, $^3J=13,5$, H–C(16), H–C(32)); 13,97 (*d*, $^3J=13,5$, H–C(5), H–C(21)); 13,45 (*dd*, $^3J=13,4$, 10,0, H–C(7), H–C(23)); 13,37 (*d*, $^3J=4,6$, H–C(11), H–C(27)); 12,56 (*d*, $^3J=10,0$, H–C(8), H–C(24)); 12,09 (*d*, $^3J=4,5$, H–C(2), H–C(18)); 11,99 (*d*, $^3J=4,6$, H–C(10), H–C(26)); 11,99 (*d*, $^3J=4,5$, H–C(3), H–C(19)); –9,70 (*d*, $^3J=13,5$, H–C(13), H–C(29)); –9,93 (*dd*, $^3J=13,4$, 13,4, H–C(15), H–C(31)); –10,59 (*dd*, $^3J=13,4$, 13,4, H–C(6), H–C(22)). ¹H-NMR (400 MHz, CF₃COOD; **2''**): 15,86 (*dd*, $^3J=13,4$, 13,4, H–C(15), H–C(31)); 14,03 (*d*, $^3J=13,5$, H–C(13), H–C(29)); 13,64 (*d*, $^3J=13,4$, H–C(5), H–C(21)); 13,15 (*d*, $^3J=4,6$, H–C(2), H–C(18)); 13,05 (*dd*, $^3J=13,4$, 10,2, H–C(7), H–C(23)); 12,09 (*d*, $^3J=10,2$, H–C(8), H–C(24)); 11,95 (*d*, $^3J=4,6$, H–C(3), H–C(19)); 11,68 (*d*, $^3J=4,6$, H–C(11), H–C(27)); 11,47 (*d*, $^3J=4,6$, H–C(10), H–C(26)); –9,07 (*d*, $^3J=13,5$, H–C(16), H–C(32)); –9,46 (*dd*, $^3J=13,4$, 13,4, H–C(14), H–C(30)); –9,83 (*dd*, $^3J=13,4$, 13,4, H–C(6), H–C(22)). PI-LISI-MS (Glycerin/DMSO); 474 (4, [M+2H]⁺), 473 (13, [M+H]⁺), 472 (25, M⁺), 237 (14, [M+H]²⁺), 236 (8, M²⁺), 235 (100, [M–H]²⁺).

Reduktion der Diperchlorate **2/2'** mit N,N,N',N'',N''',N''''-Octakismethylethen-1,1,2,2-tetramin. Die Suspension von 20,0 mg (0,03 mmol) **2/2''** in CH₂Cl₂ wird unter N₂ und Eiskühlung mit 10,0 mg (0,15 ml, 0,05 mmol) N,N,N',N'',N''',N''''-Octakismethylethen-1,1,2,2-tetramin versetzt. Man rührt noch 30 min, saugt das gebildete Ammonium-Salz ab und wäscht mit CH₂Cl₂ nach. Das dunkelrote Filtrat wird eingedampft. Chromatographie (neutrales Al₂O₃ (Akt. I–II), THF/Cyclohexan 1:2) liefert eine schnell laufende hellgrüne Zone des Isomerengemisches **1a–c** im Verhältnis 1:3,3:2. Mikrokristallines, braungrünes Pulver. Schmp. > 300°.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl, T. Knott, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1480.
- [2] G. Märkl, R. Ehrl, H. Sauer, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 59.
- [3] G. Märkl, J. Stiegler, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2037.
- [4] G. Märkl, J. Stiegler, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, S. Dove, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 14; s. auch H. Ogawa, C. Fukuda, T. Imoto, I. Myamoto, Y. Taniguchi, T. Koga, Y. Nogami, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1045.
- [5] T. Cresp, M. Sargent, P. Vogel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1994**, 37.
- [6] J. Stiegler, Dissertation Universität Regensburg, 1997.
- [7] M. Graca, H. Vicente, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4407.
- [8] G. Märkl, M. Hafner, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, M. Porsch, J. Daub, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1981.

Eingegangen am 9. Februar 2001