

**Neutrale aromatische Tetraepoxyannulene:  
Tetraepoxy[26]annulene(4.2.2.2) und Tetraepoxy[30]annulene(4.4.4.2) –  
Systeme mit hoher molekularer Dynamik<sup>1)</sup>**

von **Gottfried Märkl\***, **Jürgen Stiegler**, **Peter Kreitmeier**, **Thomas Burgemeister**

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

**Neutral Aromatic Tetraepoxyannulenes: Tetraepoxy[26]annulenes(4.2.2.2) and  
Tetraepoxy[30]annulenes(4.4.4.2) – Systems with High Molecular Dynamics**

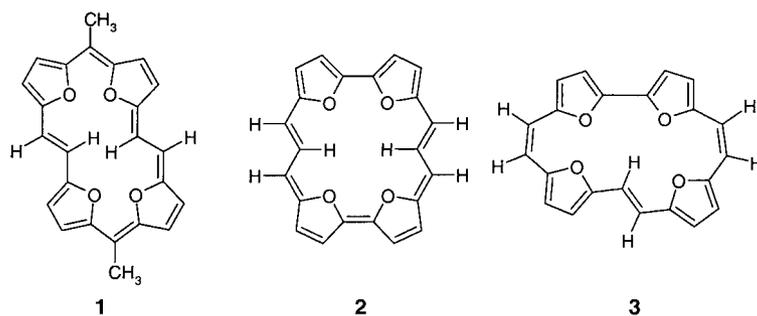
The twofold cyclizing *Wittig* reaction of the bis-aldehyde **6** with the ylide of the bis-phosphonium salt **7** yields tetraepoxy[26]annulene(4.2.2.2) **4**, which exists in the two isomeric forms **4a** (*EE,ZE,Z*) and **4b** (*EE,ZE,E*). Annulene **4a** is a highly dynamic system down to  $-80^\circ$ . Temperature-dependent <sup>1</sup>H-NMR spectra of **4a** establish that the (*E,E*)-buta-1,3-dien-1,4-diyl as well as the (*E*)-ethen-1,2-diyl bridges rotate around the adjacent  $\sigma$ -bonds in a synchronous manner. Isomer **4b**, for steric reasons, is rigid. By *Wittig* reaction of the bis-aldehyde **8** with the ylide of the bis-phosphonium salt **9**, the tetraepoxy[30]annulene(4.4.4.2) **5** is obtained, which exists also in two isomeric forms, **5a** and **5b**. Only **5a** (*EE,ZE,EE,Z*) can be isolated in pure form. Like **4a**, **5a** is highly dynamic, the (*E,E*)-buta-1,3-dien-1,4-diyl as well as the opposite (*E*)-ethen-1,2-diyl bridge being able to rotate down to  $-80^\circ$ . The <sup>1</sup>H-NMR spectrum at  $-80^\circ$  indicates that **5a** exists in the stable conformation **5a'**. The 26- and 30-membered annulenes belong to the most expanded neutral annulenes known hitherto; their <sup>1</sup>H-NMR spectra confirm that they still have diatropic, aromatic character.

**1. Einleitung.** – Während zahlreiche antiaromatische Tetraepoxy[ $m+2$ ]annulene ( $m = 22, 26, 30, 34, 38$ ) bekannt sind, die zu den aromatischen Tetraoxa[ $m$ ]porphyrindikationen oxidiert werden können, wurden bislang nur wenige neutrale, aromatische Tetraepoxyannulene beschrieben. Wir unterscheiden zwei Klassen neutraler aromatischer Annulene. Im Tetraepoxy[22]annulene(2.1.2.1) **1** [1] und im Tetraepoxy[22]annulene(3.0.3.0) **2** [2] setzt die Konjugation des Makrocyclus formal eine partielle Entaromatisierung der Furan-Ringe voraus, während im Tetraepoxy[22]annulene(2.2.2.0) (**3**) [3] eine makrocyclische Konjugation formal unter Beibehaltung der Furan-Konjugation möglich ist. Entsprechend diesen unterschiedlichen Bindungsverhältnissen sind die spektroskopischen Eigenschaften der Annulene **1** und **2** deutlich verschieden von denen von **3** (Tab. I).

Wir berichten hier über das Tetraepoxy[26]annulene(4.2.2.2) **4** und das Tetraepoxy[30]annulene(4.4.4.2) **5**, deren Bindungsverhältnisse denen von **3** entsprechen sollten.

**2. Ergebnisse.** – 2.1. *Tetraepoxy[26]annulene(4.2.2.2) 4.* 2.1.1. *Synthese.* Die Synthese von **4** gelingt durch zweifache cyclisierende *Wittig*-Reaktion von 5,5'-[(*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl]bis[*furan-2-carbaldehyd*] [4] (**6**) mit dem Bis-ylid aus dem [(*E*)-Ethen-1,2-diyl]bis[*furan-5,2-diylmethyl*]}bis[*triphenylphosphonium*]-dibromid [4] (**7**) (*Schema 1*). Die Einhaltung des Verdünnungsprinzips wird dadurch erreicht, dass

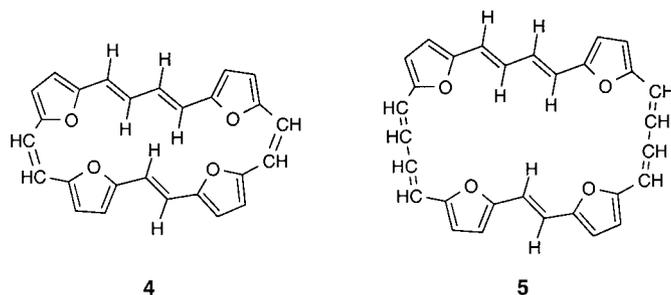
<sup>1)</sup> Ziffern in Klammern nach einem Namen geben die Zahl der Atome zwischen den Furan-Ringen an.



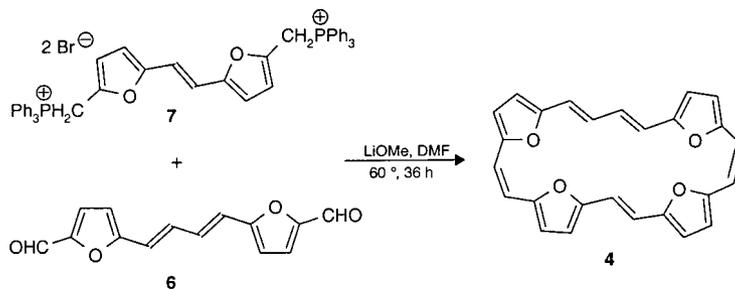
Tab. 1. Spektroskopische Daten von 1–3

UV/VIS $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	$\delta$ [ppm]		$\Delta\delta$ [ppm]
	innere Ringprotonen	äussere Ringprotonen	
1 [1] 406 (194000), 428 (174000), 574 (101700)	-5,72 (H-C(10), H-C(20))	10,25 (H-C(11), H-C(21))	16,07
2 [2] 395 (145300), 402 (268100)	-5,92 (H-C(10), H-C(21))	10,40 (H-C(9), H-C(11), H-C(20), H-C(22))	16,32
3 [3] 289 (36900), 352 (80100), 369 (74000)	+3,59 (H-C(16) bei $-130^\circ$ ) <sup>a</sup> )	7,60 (H-C(15) bei $-130^\circ$ ) <sup>a</sup> )	4,01

<sup>a</sup>) Die (*E,E*)-Ethen-1,2-diyl-Brücke (H-C(15)/H-C(16)) rotiert um die benachbarten  $\sigma$ -Bindungen, diese Rotation ist erst bei  $-130^\circ$  eingefroren.



Schema 1



zur Lösung der Edukte in abs. DMF bei 60° innerhalb von 36 h 2 mol-equiv. einer frisch bereiteten LiOMe-Lösung in abs. MeOH zugetropft werden. Nach Abziehen des Solvens erhält man ein metallisch-grün glänzendes Rohprodukt, das zuerst zur Abtrennung des Phosphin-oxids und dann zur weiteren Reinigung chromatographiert wird (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; dann neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, THF/Cyclohexan 1:2). Das Produkt **4** wird als weinrotes, mikrokristallines Pulver in 9% Ausbeute erhalten. Das FI/FD-MS bestätigt die Bildung von **4**, und das 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Fig. 1) weist entsprechend der Anzahl der Signale auf das Vorliegen eines Gemisches von zwei Isomeren hin. Ausgehend von der Annahme, dass **4** ein aromatisches System ist, sind die Signale im Bereich von 6,80–8,15 ppm äusseren Perimeterprotonen und die vier Signalgruppen zwischen 3,57 ppm und 4,42 ppm inneren Perimeterprotonen zuzuordnen. Die beiden AA'BB'-Systeme bei 5,81 ppm und 5,97 ppm sowie das breite s bei 6,14 ppm können nach unserer Kenntnis der Tetraepoxy[*m*]annulene von rotierenden Ethen-1,2-diyl- und Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken herrühren.

Durch nochmalige Chromatographie wird das Isomerengemisch **4** (neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, THF/Cyclohexan 1:3) in eine rotbraune, kristalline Verbindung **4a** mit (EE,Z,E,Z)-Konfiguration und eine rotviolette Verbindung **4b** aufgetrennt; letztere besitzt wahrscheinlich die (EE,Z,E,E)-Konfiguration. Das Isomerenverhältnis **4a/4b** ist 1,15:1. Die Absorptionsmaxima in den UV/VIS-Spektren der Isomere lassen sich als Soret-Doppelbanden und langwellige Q-Banden interpretieren; sie sprechen damit für das Vorliegen aromatischer, porphyrinoider Systeme (UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>, λ [nm] (ε)): **4a**: 300 (21700), 390 (81300), 402 (82300), 470 (11700), 496 (11000), 552 (1300); **4b**: 299 (17400), 388 (94300), 405 (113200), 468 (11400), 496 (12500), 540 (790)). Im Vergleich zum Tetraepoxy[22]annulen(2.2.2.0) **3** [3] sind die Spektren um etwa 40 nm bathochrom verschoben.

2.1.2. (EE,Z,E,Z)-Tetraepoxy[26]annulen(4.2.2.2) **4a**. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4a** bilden die Furan-Protonen zwei AB-Systeme; die (Z)-Ethen-1,2-diyl-Brücken

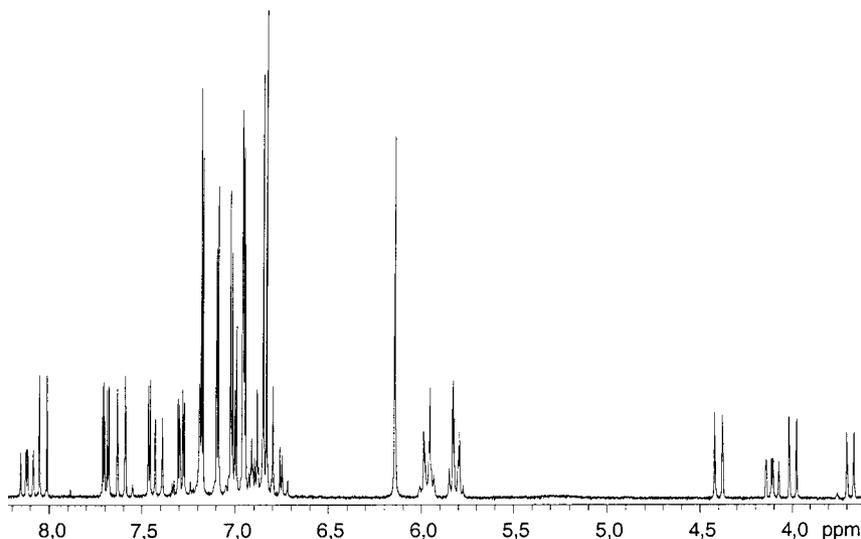
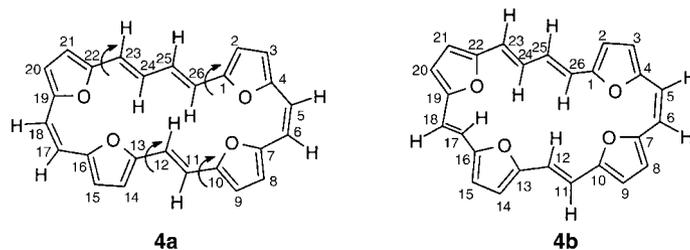


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, (D<sub>8</sub>)THF, 21°) von **4**



stellen ein weiteres  $AB$ -System dar (Fig. 2). Die Signale des  $AA'BB'$ -Systems der ( $E,E$ )-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücke und das  $s$  der ( $E$ )-Ethen-1,2-diyl-Brücke besitzen hohe Linienbreiten, die auf schnelle Austauschprozesse der zugehörigen Protonen hinweisen. Dies bedeutet, dass sowohl die Butadien-1,4-diyl- als auch die Ethen-1,2-diyl-Brücke um die benachbarten  $\sigma$ -Bindungen rotieren. Die Zuordnung der Signale erfolgt mit Hilfe eines COSY-45- und eines NOESY-Experiments. Das Auftreten deutlicher Kreuzpeaks zwischen dem  $AA'BB'$ -System und dem  $s$  der Protonen H-C(11) und H-C(12)<sup>2</sup> zeigt, dass diese Protonen während der Rotation genügend nahe zueinander kommen, um NOEs sichtbar werden zu lassen.

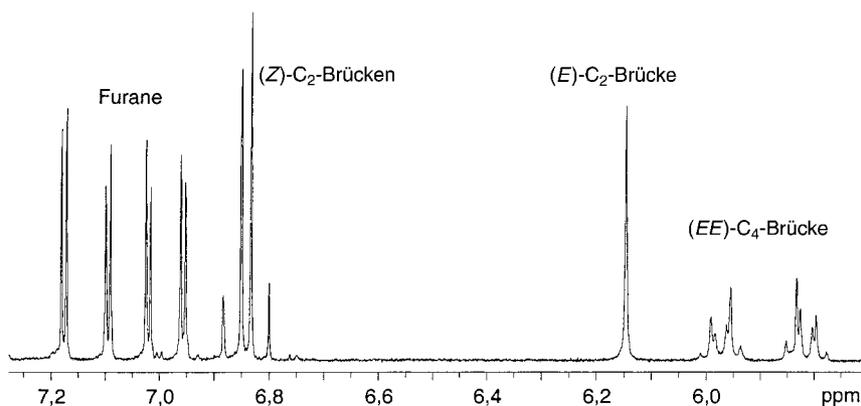


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $(\text{D}_8)\text{THF}$ ,  $21^\circ$ ) von **4a**

Um die erstaunliche Dynamik der ( $E,E$ )-Buta-1,3-dien-1,4-diyl- und der gegenüberliegenden ( $E$ )-Ethen-1,2-diyl-Brücke in **4a** letztlich schlüssig zu beweisen, wurde die Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums untersucht (Fig. 3). Schon bei  $0^\circ$  ist eine deutliche Linienverbreiterung der Signale der  $AA'BB'$ -Systeme und des  $s$  bei 6,15 ppm zu beobachten, zugleich verlieren die den rotierenden Brücken benachbarten, zu tiefem Feld verschobenen Furan-Protonen an Schärfe.

Bei  $-60^\circ$  koaleszieren die Protonen der rotierenden Brücken, bei  $-80^\circ$  werden alle Signale unscharf, bei *ca.* 3 ppm treten neue Signale auf. Selbst bei  $-100^\circ$  ist die Moleküldynamik noch nicht völlig eingefroren; die Integration der nicht aufgelösten breiten Signale bei 2,65 und 2,98 ppm entspricht den 3 inneren Perimeterprotonen

<sup>2</sup>) Annulen-Numerierung; für systematische Namen, s. *Exper. Teil*.

H–C(12), H–C(24) und H–C(26)<sup>2</sup>). Die sich bei 8,60 und 9,09 ppm bildenden breiten Signale lassen sich den äusseren Perimeterprotonen H–C(11), H–C(23) und H–C(25) zuordnen.

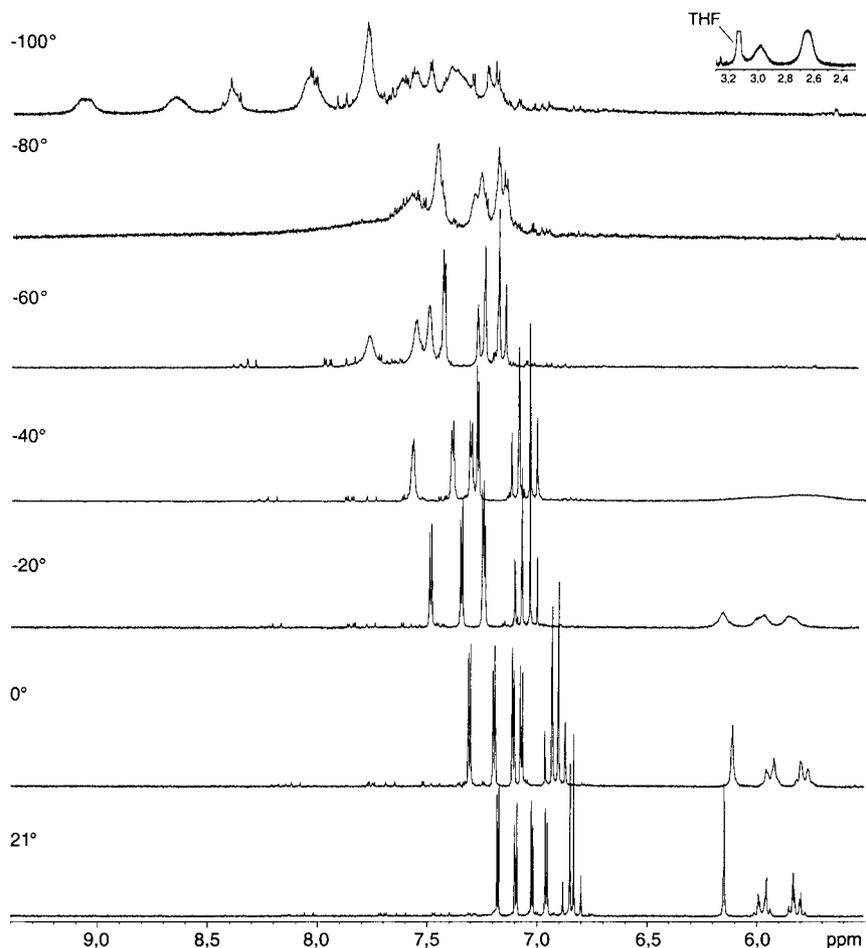


Fig. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz, (D<sub>8</sub>)THF) von **4a** bei 21, 0, –20, –40, –60, –80 und –100°

Wie zu erwarten, nimmt die Diatropie von **4a** mit dem Einfrieren der Rotationen bei –100° deutlich zu ( $\Delta\delta = 6,44$  ppm (9,09–2,65 ppm)), im aromatischen Tetraepoxy[22]annulen(2.2.2.0) **3** [3] beträgt  $\Delta\delta = 5,53$  ppm (–130°). Die Bildung des AA'BB'-Systems der (E,E)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücke ist das Ergebnis der paarweisen chemischen und magnetischen Äquivalenz. Überraschenderweise muss sowohl für die Koaleszenztemperatur der Diendiyl- wie der Ethendiyl-Brücke ein Wert von –60° angenommen werden, für die freie Aktivierungsenthalpie ergibt sich  $\Delta G^\circ = 8,67$  kcal mol<sup>-1</sup> ( $T_c = -60^\circ$  (Näherung),  $\Delta\nu = 2575$  Hz (Messfrequenz 400 MHz),  $k_{213} = 5716,5$  s<sup>-1</sup>).

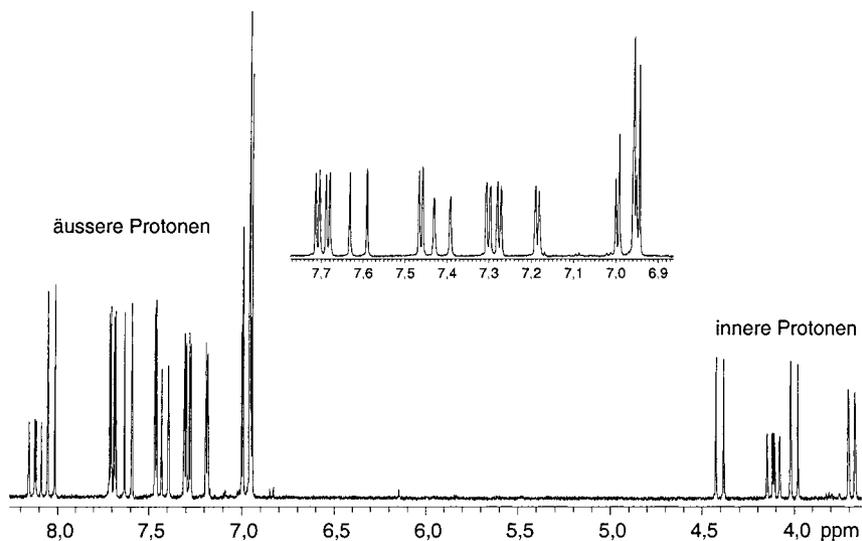
Die Zuordnung der im *Exper. Teil* aufgeführten  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten erfolgt für die tertiären C-Atome mit Hilfe eines  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Korrelationspektrums (400 MHz, ( $\text{D}_8$ )THF). Für die Brücken-C-Atome C(23), C(24), C(25) und C(26) werden, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, als Ergebnis der molekularen Dynamik nur zwei *s* bei 119,5 und 128,7 ppm, für C(11) und C(12) ein *s* bei 114,7 ppm beobachtet<sup>2</sup>).

In makrocyclischen Annulenen ist die Rotation von (*E*)-Ethen-1,2-diyl- und (*E,E*)-1,3-Butadien-1,4-diyl-Brücken um benachbarte  $\sigma$ -Bindungen ein sehr allgemeines Phänomen. So konnten wir zeigen, dass in den paratropen, antiaromatischen Annulenen, dem (*Z,E,E,Z*)-Tetraepoxy[24]annulen(2.2.2.2) [5], den isomeren Tetraepoxy[28]annulenen(4.2.4.2) [4] und den Tetraepoxy[32]annulenen(6.2.6.2) [6] die (*E*)-Ethen-1,2-diyl-Brücken zwischen den Furan-Ringen rotieren. Im neutralen diatropen aromatischen (*Z,E,Z*)-Tetraepoxy[22]annulen(2.2.2.0) **3** ist die (*E*)-Ethen-1,2-diyl-Brücke auch rotationsaktiv [3]. Im ebenfalls aromatischen (*Z,E,Z,E,Z*)-Diepox[18]annulen(10.0) [7] wie im antiaromatischen (*Z,Z,E,Z*)-Diepox[16]annulen(6.2) [8] rotieren die (*E*)-Ethen-1,2-diyl-Brückenglieder in der 1,3,5,7,9-Decapentaen-1,10-diyl- bzw. der 1,3,5-Hexatrien-1,6-diyl-Kette. Dass die Rotationen nicht an cyclisch konjugierte Systeme gebunden sind, zeigt das (*E,E*)-8,19-Dihydro-8,19-dimethyltetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) **1**, in dem die (*E*)-Ethen-1,2-diyl-Brücken bis  $-80^\circ$  rotationsaktiv sind [1]. All diese Systeme besitzen temperatur-abhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, bei denen die Rotationen erst in einem Bereich von  $-80$  bis  $-130^\circ$  eingefroren sind. Im antiaromatischen (*E,E,Z,E,E,Z*)-Tetraepoxy[28]annulen(4.2.4.2) [4], den isomeren Tetraepoxy[32]annulenen(4.4.4.4) [9] und den Tetraepoxy[36]annulenen(6.4.6.4) [10] rotieren jeweils beide (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken zwischen den Furan-Ringen als Ganzes.

Das hier beschriebene (*EE,Z,E,E*)-Tetraepoxy[26]annulen(4.2.2.2) **4a** ist das erste Annulen, bei dem eine (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl- und eine (*E*)-Ethen-1,2-diyl-Brücke synchron rotieren.

2.1.3. (*EE,Z,E,E*)-Tetraepoxy[26]annulen(4.2.2.2) **4b**. Im Gegensatz zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4a** mit den  $\delta$ -Werten für die Protonen in den rotierenden (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl- und (*E*)-Ethen-1,2-diyl-Brücken bei 6 ppm weist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4b** keine Signale in diesem Bereich auf (Fig. 4). Die ausnahmslos scharfen Peaks sprechen gegen das Vorliegen eines dynamischen Moleküls. Die Tatsache, dass das Spektrum keine Temperaturabhängigkeit zeigt, unterstützt diese Annahme. Offenkundig ist durch den Austausch einer (*Z*)-Alken- durch eine zweite (*E*)-Alken-1,2-diyl-Bindung die Ringspannung so erhöht, dass eine Rotationsdynamik nicht mehr möglich ist.

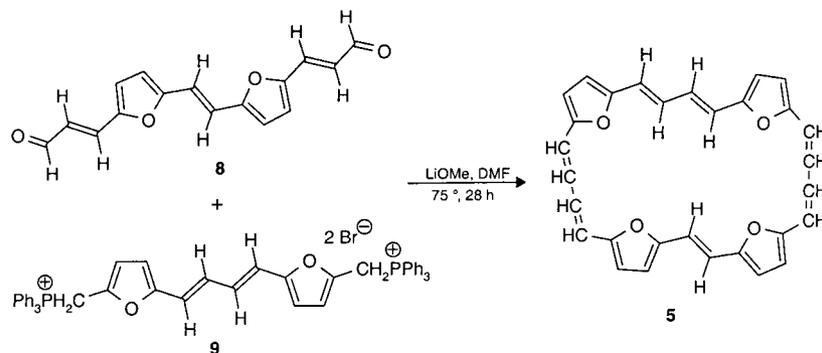
Die acht Protonen in  $\beta$ -Stellung der Furan-Ringe bilden 4 *AB*-Systeme bei 6,95–7,91 ppm, die inneren Perimeterprotonen der (*E*)-Ethen-1,2-diyl-Brücken und der (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücke liegen bei 3,69–4,40 ppm, die äusseren Perimeterprotonen bei 7,41–8,12 ppm. Die Protonen der einzigen (*Z*)-Ethen-1,2-diyl-Brücke bilden ein *AB*-System bei  $\delta_A$  6,98 und  $\delta_B$  = 6,93 ( $J_{AB}$  = 13,0 Hz). Die Zuordnung der 34 Signale erfolgt mit Hilfe eines NOESY- und eines COSY-Experiments (400 MHz, ( $\text{D}_8$ )THF). Die Konformationen der beiden (*E*)-Ethen-1,2-diyl-Brücken relativ zur (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücke lassen sich durch die Intensität der NOESY-Kreuzpeaks bestimmen. Die Kreuzpeaks von H–C(20) zu H–C(18) und von H–C(9) zu H–C(11) sind deutlich intensiver als die von H–C(15) zu H–C(18) und von H–C(14) zu H–C(11)<sup>2</sup>. Die benachbarten Protonen H–C(24) und H–C(26) zeigen eine starke Kopplung, nur wenig schwächer sind die Kopplungen von H–C(24) zu H–C(17) und von H–C(26) zu H–C(12).

Fig. 4.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $(\text{D}_8)$ THF) von **4b**

Der deutlich geringere Wert von  $\Delta\delta = 4,43$  ppm für **4b** gegenüber **4a** ( $\Delta\delta = 6,44$  ppm) als Ausdruck der Diatropie des Systems ist wohl darauf zurückzuführen, dass die durch den Einbau der zweiten (*E*)-Ethen-1,2-diyl-Brücke bewirkte Erhöhung der Ringspannung die Ausbildung einer planaren Geometrie von **4b** stärker behindert als in **4a**.

2.2. Tetraepoxy[30]annulen(4.4.4.2) **5**. 2.2.1. Synthese. Die Synthese von Tetraepoxy[30]annulen(4.4.4.2) **5** als dem grössten bislang beschriebenen, neutralen aromatischen Annulen gelingt durch die zweifache cyclisierende Wittig-Reaktion von 3,3'-[*(E)*-Ethen-1,2-diyl]bis(furan-5,2-diyl)}bis[*(E)*-prop-2-enal] [6] (**8**) mit dem Bis-ylid aus dem [(*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl]bis[(furan-5,2-diyl)methylen]bis[triphenylphosphonium]dibromid [4] (**9**) in absolutem DMF. Zur Realisierung des Verdünnungsprinzips wird bei  $75^\circ$  innerhalb von 28 h eine frisch bereitete LiOMe-Lösung in abs. MeOH unter intensivem Rühren zugetropft (Schema 2). Nach dem Abziehen der Solventien und

Schema 2



chromatographischer Abtrennung des Phosphin-oxids (Kieselgel, THF/Cyclohexan 4:1) wird das rotviolette Rohprodukt chromatographiert (neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , THF/Cyclohexan 4:1). Das Produkt **5** wird als purpurrote Kristalle in 7,8% Ausbeute isoliert (MS (FI/FD,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 448 (3,  $[M+2H]^+$ ), 447 (25,  $[M+H]^+$ ), 446 (100,  $M^+$ )).

Im UV/VIS-Spektrum (Fig. 5) von **5** werden die *Soret*-Doppelbande bei 417 (155300) und 431 (169400) und eine *Q*-Bande bei 527 (18200) beobachtet. Gegenüber dem [26]Annulen **4** beträgt die bathochrome Verschiebung der *Soret*-Banden etwa 25–30 nm, die Erweiterung des Perimeters ist zugleich mit einer deutlichen Erhöhung der Extinktionswerte verbunden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts **5** (Fig. 6) lässt auf das Vorliegen von zwei Isomeren schliessen, nämlich das Hauptprodukt **5a** und das Nebenprodukt **5b** (s. unten). Im Bereich von 5,90–6,50 treten mehrere breite Signale auf, bei denen es sich um die Austauschsignale schnell rotierender Brückenprotonen handeln muss.

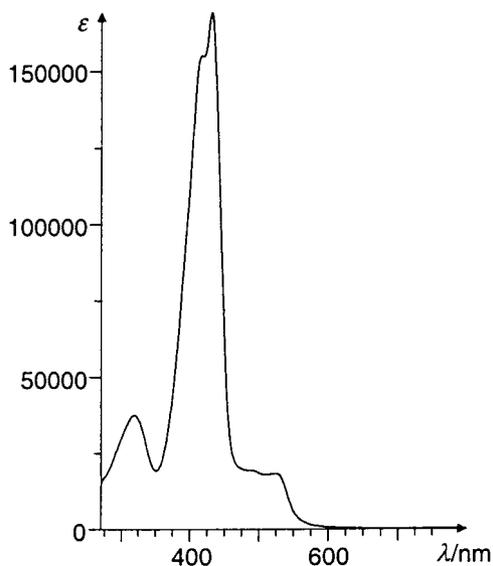
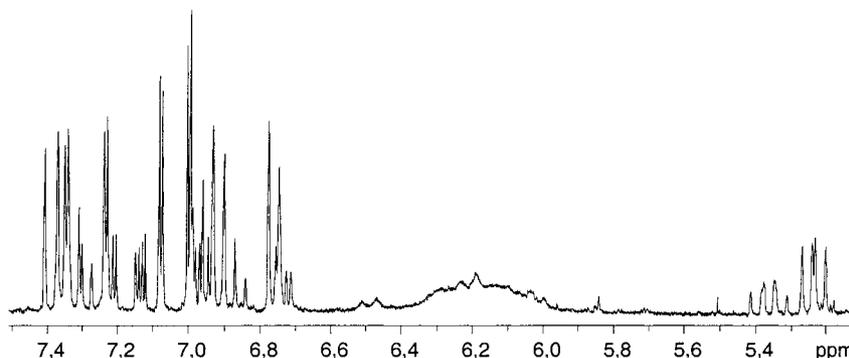
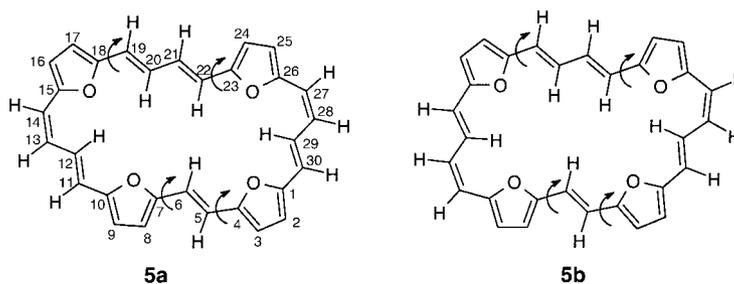


Fig. 5. UV/VIS-Spektrum von **5**.  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$ ) 318 (37400), 417 (155300), 431 (169400), 492 (19200) und 527 (18200).

2.2.2. (*EE,ZE,E,ZE*)-Tetraepoxy[30]annulen(4.4.4.2) **5a**. Durch erneute Chromatographie (neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt. II.3), THF/Cyclohexan) gelingt die Isolierung des reinen **5a** in Form violetter Kristalle, bei dem es sich nach den spektroskopischen Daten um das (*EE,ZE,E,EZ*)-Isomer handelt. Die Konfiguration und die Konformation von **5a** können exakt bestimmt werden, das System besitzt eine ausgeprägte Moleküldynamik, die (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl- und die (*E*)-Ethen-1,2-diyl-Brücken rotieren.

Da sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 21° die Signale der rotierenden Brückenprotonen wegen der Nähe zum Koaleszenzpunkt nicht analysieren lassen, wurde das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5a** zunächst bei 55° aufgenommen und ausgewertet (Fig. 7).

Fig. 6.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $(\text{D}_8)$ THF) von **5**

Die 8  $\beta$ -ständigen Protonen der Furan-Ringe treten als zwei  $AB$ -Systeme im Bereich von 6,92–7,26 ppm auf, die inneren Perimeterprotonen H–C(12) und H–C(29) der ( $Z,E$ )-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken stellen den Hochfeldast eines  $AB$ -Systems dar ( $\delta(\text{H-C}(12))$  5,40,  $\delta(\text{H-C}(11))$  7,30,  $J_{AB} = 15,2 \text{ Hz}$ )<sup>2</sup>). Nach der Zahl der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besitzt **5a** bei 55°  $C_{2v}$ -Symmetrie. Voraussetzung hierfür ist die Rotation der ( $E,E$ )-Buta-1,3-dien-1,4-diyl und der ( $E$ )-Ethen-1,2-diyl-Brücke. Die als Ergebnis chemisch und magnetisch äquivalenten Protonen der ( $E$ )-Ethen-Brücke bilden ein breites  $s$  bei  $\delta$  6,29. Überraschend ist, dass auch die Protonen H–C(19), H–C(20), H–C(21) und H–C(22) der Dien-diyl-Brücke als breites  $s$  bei  $\delta$  6,17 auftreten. Trotz des schnellen Austauschprozesses sollten die chemisch und magnetisch unterscheidbaren Protonen H–C(19), H–C(20), H–C(21) und H–C(22) ein  $AA'BB'$ -System bilden.

Die Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **5a** belegt eindeutig die Rotationsdynamik von **5a** (Fig. 8). Beim Übergang von 55 zu 21° verschwinden die  $s$  der rotierenden Brücke nahezu völlig. Bei 0° zeigen die der ( $E,E$ )-Diendiyl und der ( $E$ )-Endiyl-Brücke benachbarten Furan-Protonen H–C(17) und H–C(24) bzw. H–C(3) und H–C(8) und die inneren Perimeterprotonen H–C(12) und H–C(29) erste Hinweise auf Koaleszenz. Bei –20° ist der Koaleszenzpunkt für die rotierenden Brückenprotonen erreicht. Bei –40° deuten sich die Signale der inneren und der äusseren Perimeterprotonen der eingefrorenen Struktur an, bei –60° sind sie deutlich, bei –80° scharf gebildet. Wegen der hohen Aktivierungsbarriere für die isodynamische

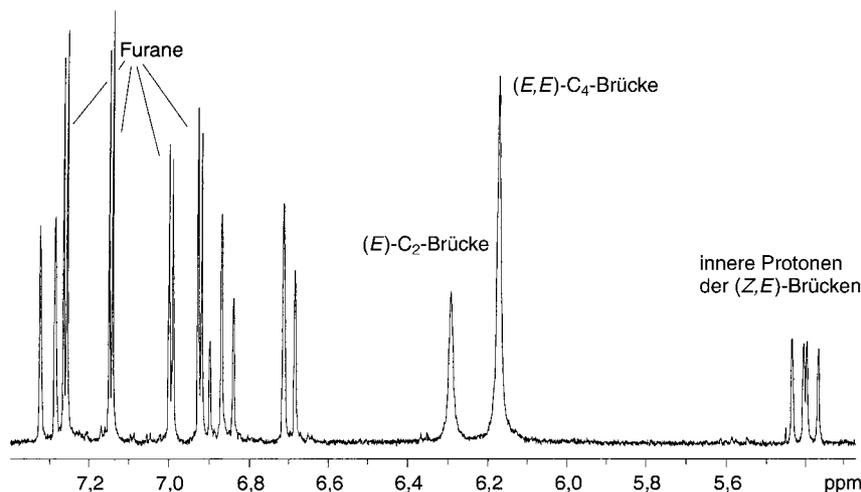


Fig. 7.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $(\text{D}_8)\text{THF}$ ) von **5a** bei  $55^\circ$

Konformationsumwandlung von **5a** ist hier erstmals die Ermittlung der Konformation der vollständig eingefrorenen Struktur eines bei Raumtemperatur konformationslabilen Tetraepoxyannulens möglich.

Wie das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5a** bei  $-80^\circ$  zeigt (Fig. 9), besitzt das Molekül in der eingefrorenen Struktur nur  $C_s$ -Symmetrie, dementsprechend sind für die 22 Protonen 22 Signale zu erwarten. Die äusseren Perimeterprotonen liegen im Bereich von 6,94–8,37 ppm, die inneren Perimeterprotonen bei 4,11–4,97 ppm. Die exakte Konformationsanalyse gelingt mit Hilfe der NOESY- und COSY-Experimente bei  $-80^\circ$ ; hiernach besitzt **5a** bei dieser Temperatur die eingefrorene Konformation **5a'**.

Für die (*E*)-En-1,2-diyl-Brücke ergibt sich bei einer geschätzten Koaleszenztemperatur  $T_c$  von  $-20^\circ$  für die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger = 10,64 \text{ kcal mol}^{-1}$ , für die (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücke  $\Delta G^\ddagger = 10,71 \text{ kcal/mol}$ . Dem  $\Delta\delta$ -Wert von 4,26 ppm für **5a** bei  $-80^\circ$  stehen Werte von 5,33 ppm für das Tetraepoxy[22]annulen(2.2.2.0) **3** bei  $-100^\circ$  und 6,44 ppm für **4a** (bei  $-100^\circ$ ) gegenüber. Der deutlich geringere Wert für **5a** ist wohl auf dessen stärker verzerrte, nicht planare Struktur zurückzuführen.

2.2.3. (*EE,ZE,E,ZE*)-Tetraepoxy[30]annulen(4.4.4.2) **5b**. Das als Nebenprodukt gebildete Isomer **5b** lässt sich nicht rein erhalten. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des neben **5a** vorliegenden Isomers **5b** spricht dafür, dass auch hier die (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,3-diyl-Brücke und die (*E*)-Ethen-1,2-diyl-Brücke rotieren. Für das Vorliegen der (*Z,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl-Brücken (C(11) bis C(14) und C(27) bis C(30)) spricht, dass im Hinblick auf die rotierenden Dien-diyl- und En-diyl-Brücken für die inneren Protonen H–C(12) und H–C(29) zwei *dd* mit praktisch gleicher Lage und gleichen Kopplungen zu erwarten sind, was bei  $\delta$  5,35 auch beobachtet wird.

**3. Schlussfolgerung.** – Mit den Tetraepoxy[26]annulenen(4.2.2.2) **4a** und **4b** und den Tetraepoxy[30]annulenen(4.4.4.2) **5a** und **5b** werden die bislang am stärksten aufgeweiteten, neutralen, aromatischen Annulene beschrieben. Um bei den bislang

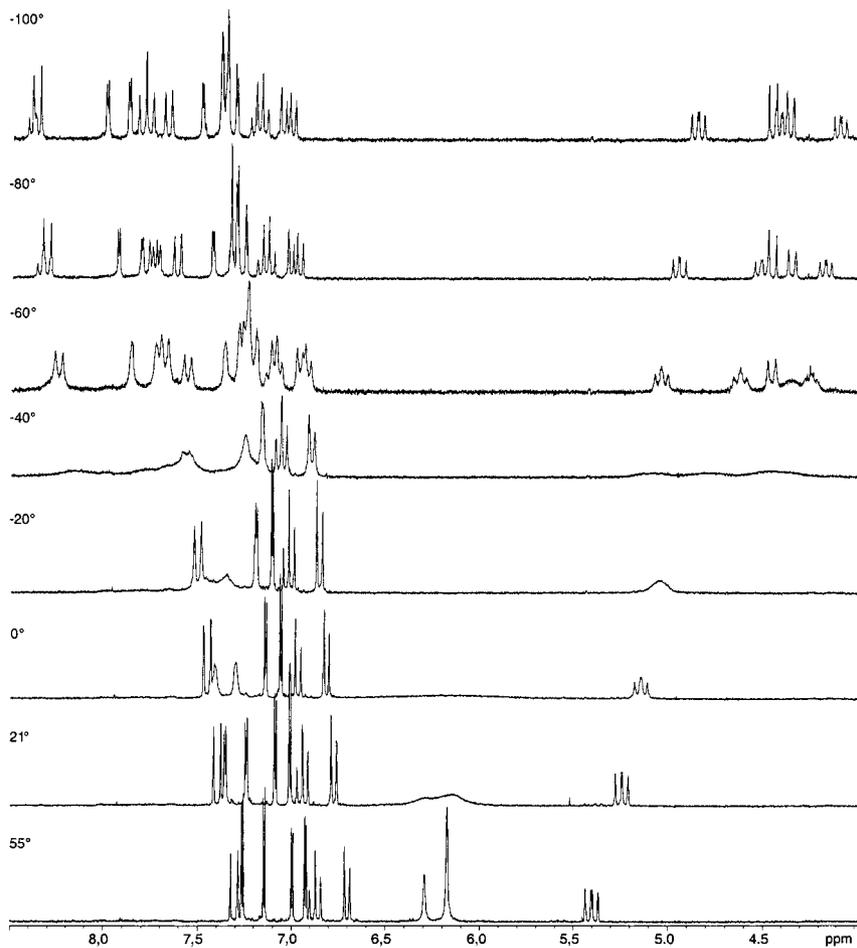


Fig. 8.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $(\text{D}_8)$ THF) von **5a** bei 55, 21, 9,  $-20$ ,  $-40$ ,  $-60$ ,  $-80$  und  $-100^\circ$

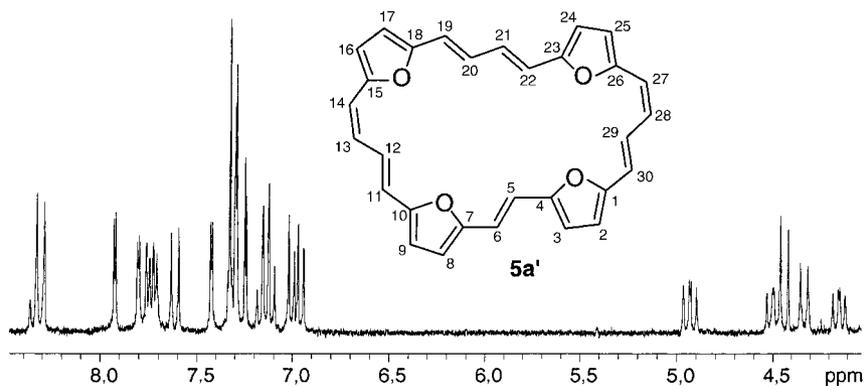


Fig. 9.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $(\text{D}_8)$ THF) von **5a** bei  $-80^\circ$  (**5a'**)

bekannten, aufgeweiteten, nicht O-verbrückten Annulenen zu diatropen, aromatischen Systemen zu gelangen, war der Einbau stabilisierender Dreifachbindungen Voraussetzung. Monodehydro[26]annulen, 1,8-Bisdehydro[26]annulen und 1,6-Bisdehydro[30]annulen sind diatrope, aromatische Systeme.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch definierte Diatropie von **4a** und **5a** beträgt  $\Delta\delta = 6,44$  bzw.  $4,26$  ppm gegenüber  $\Delta\delta = 5,33$  ppm für Tetraepoxy[22]annulen(2.2.2.0) **3**. Eine lineare Abhängigkeit der  $\Delta\delta$ -Werte von der Ringgrösse ist somit nicht erkennbar. Generell kann man aber davon ausgehen, dass auch die neutralen O-verbrückten Annulene mit zunehmender Ringgrösse immer stärker von der planaren Geometrie abweichen. Während die Planarität der aromatischen Tetraoxa[*m*]porphyrin-Dikationen ( $m = 22, 26, 30, 34, 38$ ) durch die positiven Ladungen zusätzlich stabilisiert wird und die Absolutwerte für die Diatropie mit der Ringgrösse zunehmen, nehmen die  $\Delta\delta$ -Werte für die zugehörigen neutralen, antiaromatischen, paratropen Tetraepoxy[*m*]annulene ( $m = 24, 28, 32, 36, 40$ ) mit zunehmender Ringgrösse ab.

Das Tetraepoxy[26]annulen(4.2.2.2) **4a** und das Tetraepoxy[30]annulen(4.4.4.2) **5a** sind die ersten Annulene, bei denen die synchrone Rotation von (*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl- und (*E*)-Ethen-1,2-diyl-Brücken eindeutig nachgewiesen wurde. Dass solche Rotationen auch in diatropen, aromatischen Annulenen stattfinden, wurde bereits beim [18]Annulen beobachtet [11].

#### Experimenteller Teil

Allgemeines. UV/VIS-Spektren: Hitachi U-2000-Spektrophotometer;  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) in nm. IR-Spektren: in  $\text{cm}^{-1}$ . NMR-Spektren: für  $^1\text{H}$ , Bruker ARX 400 (400,1 MHz) und Bruker WM 250 (250,1 MHz); für  $^{13}\text{C}$ , Bruker ARX 400 (100,6 MHz);  $\delta$  in ppm, *J* in Hz. MS: EI, Finnigan MAT 311A und 112S; FAB, Finnigan MAT 95; *m/z* (rel. %).

(*E,E*)-5,5'-(Buta-1,3-dien-1,4-diyl)bis[furan-2-carbaldehyd] **4** (**6**). Wittig-Horner-Reaktion von 3-(Furan-2-yl)prop-2-enal [12] mit (Furan-2-yl)methylphosphonat [4] ergibt (*E,E*)-2,2'-(Buta-1,3-dien-1,4-diyl)bis[furan] (Ausbeute 89%, Schmp. 92–94°), das durch zweifache Formylierung mit dem Vilsmeier-Haak-Reagens Bisaldehyd **6** in 88% Ausbeute liefert (Schmp. 184°) [4]. Auch durch Wittig-Reaktion von 3-[5-(Dimethoxymethyl)furan-2-yl]prop-2-enal mit {[5-(Dimethoxymethyl)furan-2-yl]methyl}triphenylphosphonium-bromid [13] und anschließende Hydrolyse des erhaltenen Bis-acetals ist **6** zugänglich (Ausbeute 75%, Schmp. 176–177°). Der reinste, isomerenfreie (*E,E*)-Bis-aldehyd **6** wird durch Formylierung erhalten.

[(*E*)-Ethen-1,2-diyl]bis[(furan-5,2-diyl)methylen]bis[triphenylphosphonium]-dibromid (**7**). Nach [9]: Ausgehend von 2,2'-[(*E*)-Ethen-1,2-diyl]bis[furan], das durch Wittig- [14] bzw. Wittig-Horner-Olefinierung von Furan-2-carbaldehyd mit (Furan-2-ylmethyl)triphenylphosphonium-bromid bzw. (Furan-2-ylmethyl)phosphonat oder durch McMurry-Kupplung von Furan-2-carbaldehyd zugänglich ist, gelingt die Synthese von 5,5'-[(*E*)-Ethen-1,2-diyl]bis[furan-2-carbaldehyd] durch Vilsmeier-Formylierung (Ausbeute 76%, Schmp. 256–257°) [15]. Die Reduktion des Bis-aldehyds mit  $\text{NaBH}_4$  liefert das 5,5'-[(*E*)-Ethen-1,2-diyl]bis[furan-2-methanol], dessen Umsetzung mit Triphenylphosphin-hydrobromid **7** liefert (Ausbeute 62%, Schmp. > 300°) [9].

1,4:7,10:13,16:19,22-Tetraepoxy[26]annulen(4.2.2.2) (=27,28,29,30-Tetraoxapentacyclo[22.2.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>10,13</sup>.1<sup>16,19</sup>]-triaconta-2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26-tridecaen; **4**). In einem 1-l-Dreihalskolben (Rührer, Rückflusskühler, Mariott'sches Rohr) werden unter reinstem  $\text{N}_2$  970 mg (4,00 mmol) **6** und 3,50 g (4,00 mmol) **7** in 600 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem DMF vorgelegt. Zu dieser Lsg. tropft man unter Lichtausschluss bei 60° innerhalb von 36 h eine frisch bereitete Lsg. von 70,0 mg (10,0 mmol) Li-Sand in 150 ml abs. MeOH zu. Nach dem Zutropfen rührt man noch 2 h bei 60° weiter und zieht dann die Lsgm. vollständig ab. Der Rückstand wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und chromatographiert (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Das metallisch-grüne Rohprodukt (380 mg) wird im Dunkeln erneut chromatographiert (neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt. II.3), THF/Cyclohexan 1:2). Die gelbbraune Zone ergibt **4** (= **4a/4b**; 70 mg, 9%). Weinrotes, mikrokristallines Pulver. Schmp. >300°. Anal. ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (394,4): C 79,17, H 4,60; gef.: C 78,86, H 4,32.

Chromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. II.3), THF/Cyclohexan 1:3) von **4a/4b** unter Lichtausschluss liefert die reinen Isomeren: weniger polares **4a** (rotbraune Kristalle, Schmp. 206–207°) und polares **4b** (violettrote Kristalle, Schmp. 191–192°).

*Daten von 4a:* <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, (D<sub>8</sub>)THF, 21°): 7,18 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,5, H–C(9), H–C(14)); 7,09 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,5, H–C(2), H–C(21)); 7,02 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,5, H–C(3), H–C(20)); 6,96 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,5, H–C(8), H–C(15)); 6,87 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 13,0, H–C(6), H–C(17)); 6,82 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 13,0, H–C(5), H–C(18)); 6,15 (*s*, H–C(11), H–C(12)); 5,97 (*AA'BB'*, H–C(23), H–C(26)); 5,81 (*AA'BB'*, H–C(24), H–C(25)). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100,6 MHz, (D<sub>8</sub>)THF): 154,9, 153,6, 153,3, 151,5 (C(1), C(4), C(7), C(10), C(13), C(16), C(19), C(22)); 128,7 (C(23), C(26)); 119,5 (C(24), C(25)); 117,9 (C(8), C(15)); 115,5 (C(3), C(20)); 114,7 (C(11), C(12)); 113,7 (C(9), C(14)); 112,3 (C(6), C(17)); 112,2 (C(5), C(18)); 110,3 (C(2), C(21)).

*Daten von 4b:* <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, (D<sub>8</sub>)THF, 21°): 8,12 (*dd*, <sup>3</sup>*J* = 15,1, 11,8, H–C(25)); 8,03 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 16,0, H–C(11)); 7,71 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,6, H–C(9)); 7,67 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,6, H–C(2)); 7,61 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 16,5, H–C(18)); 7,46 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,4, H–C(15)); 7,41 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 15,4, H–C(23)); 7,30 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,6, H–C(8)); 7,28 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,6, H–C(3)); 7,19 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,5, H–C(14)); 7,00 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,4, H–C(20)); 6,98 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 13,6, H–C(5)); 6,95 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,4, H–C(21)); 6,93 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 13,6, H–C(6)); 4,40 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 16,5, H–C(17)); 4,11 (*dd*, <sup>3</sup>*J* = 15,4, 11,8, H–C(24)); 4,00 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 16,0, H–C(12)); 3,69 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 15,1, H–C(26)). <sup>13</sup>C-NMR (106,5 MHz, (D<sub>8</sub>)THF): 155,4, 154,5 (2C); 152,0 (2C); 151,6, 151,5, 150,9, 158,8, 154,5 (C1), C(4), C(7), C(10), C(13), C(16), C(19), C(22)); 134,6 (C(24)); 125,6 (C(25)); 125,0 (C(26)); 120,1 (C(17)); 118,3 (C(8)); 117,6 (C(3)); 116,1 (C(12)); 114,6 (C(23)); 113,9 (C(11)); 112,9 (C(14)); 111,8 (C(18)); 110,7 (C(20)); 110,4 (C(21)); 110,2 (C(5)); 110,1 (C(2)); 109,5 (C(15)); 109,4 (C(6)); 109,1 (C(9)).

3,3'-[[*(E)*-Ethen-1,2-diyl]bis(furan-5,2-diyl)]bis[*(E)*-prop-2-enal] (**8**). S. [4].

[(*E,E*)-Buta-1,3-dien-1,4-diyl]bis[(furan-5,2-diyl)methylen]]bis[triphenylphosphonium]-dibromid (**9**). S. [4].

1,4:7,10:15,18:23,26-Tetraepoxy[30]annulen(4.4.4.2) (= 31,32,33,34-Tetraoxapentacyclo[26.2.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>12,15</sup>.1<sup>20,23</sup>]-tetratriaconta-2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28,30-pentadecaen; **5**). Wie für **4** beschrieben, werden in 450 ml abs. DMF 700 mg (2,60 mmol) **8**, 2,34 g (2,60 mmol) **9**, 50 mg (7,00 mmol) Li-Sand und 100 ml abs. MeOH miteinander umgesetzt (Zutropfen bei 75° innert 28 h). Der Rückstand wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und nach dem Trocknen und Eindampfen chromatographiert (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Das schwarzviolette Rohprodukt wird nochmals chromatographiert (neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. II.3), THF/Cyclohexan 1:4). Die dritte, orangebraune Zone liefert **5** (90 mg, 7,8%). Purpurviolettes Kristallpulver. Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (446,5): C 80,70, H 4,97; gef.: C 80,39, H 5,06.

Chromatographie (neutr. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. II.3), THF/Cyclohexan 1:5) von **5** ergibt reines **5a**. Schmp. >310° (Zers. ab 270°). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, (D<sub>8</sub>)THF, 55°): 7,30 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 15,2, H–C(11), H–C(30)); 7,26 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,6, H–C(3), H–C(8)); 7,14 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,6, H–C(17), H–C(24)); 6,99 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,6, H–C(2), H–C(9)); 6,92 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,6, H–C(16), H–C(25)); 6,87 (*dd*, <sup>3</sup>*J* = 12,0, 11,6, H–C(13), H–C(28)); 6,70 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 11,6, H–C(14), H–C(27)); 6,29 (*br.s.*, H–C(5), H–C(6)); 6,17 (*br.s.*, H–C(19), H–C(20), H–C(21), H–C(22)); 5,40 (*dd*, <sup>3</sup>*J* = 15,2, 12,0, H–C(12), H–C(29)). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, (D<sub>8</sub>)THF, –80°): 8,33 (*dd*, <sup>3</sup>*J* = 15,6, 11,6, H–C(21)); 8,31 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 16,3, H–C(6)); 7,92 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,5, H–C(8)); 7,80 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,4, H–C(25)); 7,74 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 15, H–C(11)); 7,73 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 14,9, H–C(19)); 7,61 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 15,2, H–C(30)); 7,42 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,6, H–C(9)); 7,33 (2*d*, H–C(2), H–C(3)); 7,30 (2*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,5, H–C(17), H–C(24)); 7,25 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 3,5, H–C(16)); 7,15 (*dd*, <sup>3</sup>*J* = 11,8, 11,8, H–C(13)); 7,12 (*dd*, <sup>3</sup>*J* = 12,2, 11,6, H–C(28)); 7,01 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 11,5, H–C(27)); 6,96 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 11,8, H–C(14)); 4,93 (*dd*, <sup>3</sup>*J* = 15,2, 11,8, H–C(29)); 4,50 (*dd*, <sup>3</sup>*J* = 15,1, 11,8, H–C(12)); 4,44 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 16,4, H–C(5)); 4,33 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 15,6, H–C(22)); 4,14 (*dd*, <sup>3</sup>*J* = 14,9, 11,6, H–C(20)).

Nach dem 2D-<sup>1</sup>H-NMR nimmt **5a** bei –80° die Konformation **5a'** ein, **5a'** stellt eine Momentaufnahme einer asynchronen Rotationsbewegung der (*E,E*)-Diendiyl-Brücke zur (*E*)-Endiyl-Brücke dar.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl, R. Ehrl, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 93.
- [2] O. Scharfe, Dissertation, Universität Köln, 1992; J. L. Sessler, St. J. Weghorn, 'Expanded, Contracted and Isomeric Porphyrins', 'Tetrahedron Organic Chemistry Series', Elsevier Science, Ltd., Oxford, 1997, Vol. 15, p. 239.
- [3] G. Märkl, H. Sauer, J. Stiegler, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1077.
- [4] G. Märkl, J. Stiegler, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, S. Dove, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 14.
- [5] G. Märkl, H. Sauer, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, G. Adolin, H. Nöth, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1211; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 1151.

- [6] G. Märkl, R. Ehrh, H. Sauer, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 59.
- [7] G. Märkl, T. Knott, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 592.
- [8] G. Märkl, H. Sauer, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, *Tetrahedron* **1999**, 55, 13407.
- [9] J. Stiegler, Dissertation Universität Regensburg, 1997.
- [10] G. Märkl, R. Ehrh, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 495.
- [11] M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky, A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4307; J. Gilles, J. F. M. Oth, F. Sondheimer, E. P. Woo, *J. Chem. Soc., B* **1971**, 2177; M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 274; F. Sondheimer, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 260; F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.* **1963**, 7, 363.
- [12] W. König, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 2559.
- [13] H. Ogawa, C. Fukuda, T. Imoto, I. Miyamoto, Y. Taniguchi, T. Koga, Y. Nogami, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 1045.
- [14] Yu. K. Yur'ev, D. Ekkhardt, *Zh. Obshch. Khim.* **1960**, 31, 3536.
- [15] H. Saikachi, H. Ogawa, K. Sato, *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, 19, 97.
- [16] T. Cresp, M. Sargent, P. Vogel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 37.

*Eingegangen am 27. Februar 2001*