

**Annulenoide Tetrathiafulvalene:
5,16-Bis(1,3-benzodithiol-2-yliden)-5,16-dihydroetraepoxy- und
5,16-Bis(1,3-benzodithiol-2-yliden)-5,16-dihydroetraepithio[22]annulene(2.1.2.1)¹⁾**

von **Gottfried Märkl***, **Dirk Bruns**, **Harald Dietl** und **Peter Kreitmeier**

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

**Annulenoide Tetrathiafulvalenes: 5,16-Bis(1,3-benzodithiol-2-ylidene)-5,16-dihydroetraepoxy- und
5,16-Bis(1,3-benzodithiol-2-ylidene)-5,16-dihydroetraepithio[22]annulenes(2.1.2.1)**

The title compounds are among the first tetrathiafulvalenes with annulene spacers, here with tetraepoxy-[22]annulene(2.1.2.1) (see **3a**), tetraepithio[22]annulene(2.1.2.1) (see **3b**), and diepithiodiepoxy[22]annulene(2.1.2.1) (see **23**) units. The annulenoide tetrathiafulvalenes **3a** and **3b** are prepared by cyclizing *McMurry* coupling of the 5,5'-(1,3-benzodithiol-2-ylidenemethylene)bis[furan- or thiophene-2-carbaldehydes] (**8a** or **8b**, resp.) or by *Wittig* reaction of (1,3-benzodithiol-2-yl)tributylphosphonium tetrafluoroborate (**13b**) with tetraepoxy[22]annulene(2.1.2.1)-1,12-dione **20** (formation of **3a**) or diepithiodiepoxy[22]annulene(2.1.2.1)-1,12-dione **22** (formation of **23**). The annulenoide tetrathiafulvalene **3a** is obtained as a mixture of the isomers (*E,E*)- and (*Z,Z*)-**3a**. At 130°, (*Z,Z*)-**3a** rearranges quantitatively into the (*E,E*)-isomer. Isomer (*E,E*)-**3a** is a dynamic molecule, where the (*E*)-ethene-1,2-diyl bridges rotate around the adjacent σ -bonds. The tetraepithioannulene derivative **3b** as well as **23** only exist in the (*Z,Z*)-configuration. The oxidation of (*E,E/Z,Z*)-**3a** with Br₂ yields the annulene-bridged tetrathiafulvalene dication (*E,E*)-**3a**_{ox}, while with 4,5-dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-diene-1,2-dicarbonitrile (DDQ) obviously only the radical cation **3a**_{sem} is formed, which belongs to the class of cyanine-like viologens. The annulenoide tetrathiafulvalenes **3b** and **23**, which exist only in the (*Z,Z*)-configuration, obviously for steric reasons, cannot be oxidized by DDQ. Electrochemical studies are in agreement with these results.

1. Einleitung. – Die Entdeckung, dass der CT-Komplex aus Tetrathiafulvalen (= (1,3-Dithiol-2-yliden)-1,3-dithiol; TTF) und Tetracyanochinodimethan (= 2,2'-(Cyclohexa-2,5-dien-1,4-diylyden)bis[propanedinitril]; TCNQ) im Einkristall bei 53 K die Leitfähigkeit des Kupfers bei Raumtemperatur besitzt [1] und der Komplex [BEDT-TTF]₂⁺X⁻ supraleitend ist [2], führte zur Synthese einer Fülle von TTF-Derivaten [3]. BEDT-TTF = 2-(5,6-Dihydro-1,3-dithiolo[4,5-*b*][1,4]dithiin-2-yliden)-5,6-dihydro-1,3-dithiolo[4,5-*b*][1,4]dithiin. So wurden zahlreiche alkyl-substituierte [4], Cycloalka- [4], Benzo- [5] und Dithiocycloalka-anellierte [6] sowie funktionell substituierte TTF-Derivate (R = SR' [7], COOR' [8], CHO [9], CH₂OH [9], CN [10], CF₃ [11]) beschrieben.

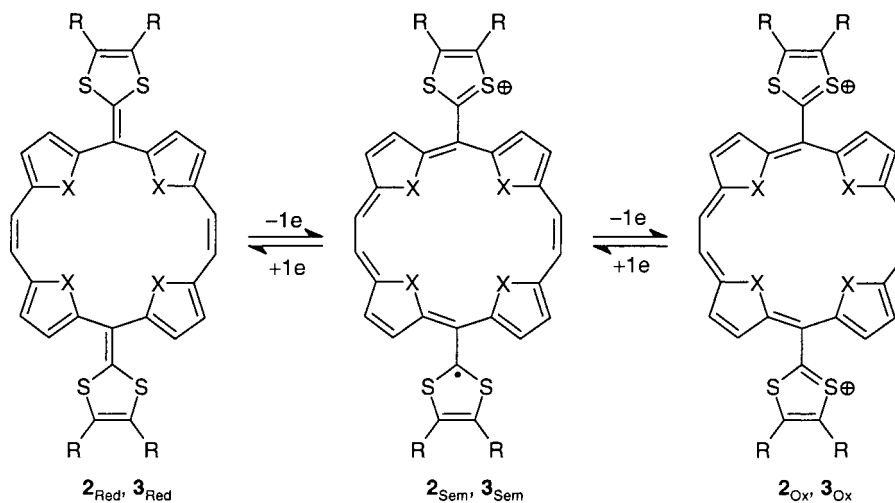
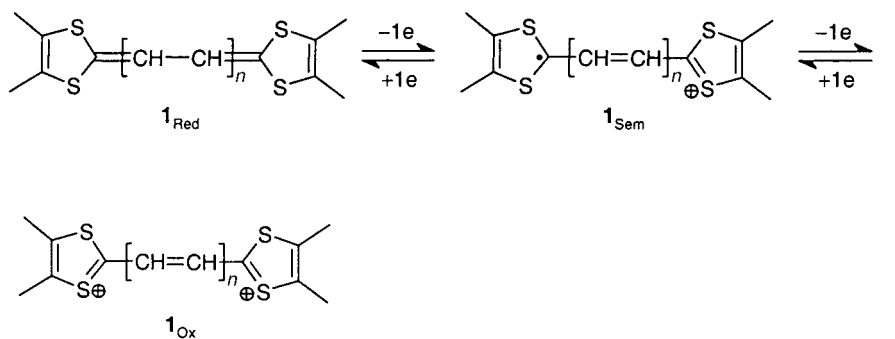
Besonders interessant – wegen der Erniedrigung ihrer Oxidationspotentiale – sind TTFs mit aufgeweiteten π -Systemen, in denen die Dithiol-Ringe durch olefinische [12] chinoide [13] oder heterocyclische [14] konjugierte Spacer getrennt sind. Wir

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

beschrieben vor einiger Zeit extrem aufgeweitete Tetrathiafulvalene **1** mit carotinoiden Polyen-Spacern mit bis zu 9 Doppelbindungen [15].

Hier berichten wir über Tetrathiafulvalene, in denen die Dithiol-Einheiten durch die 5,16-Dihydrotetraepoxy- oder 5,16-Dihydrotetraepithio[22]annulen(2.1.2.1)-Systeme **2** und **3** getrennt sind (Schema 1). Formal sollten die Radikalkationen 2_{Sem} und 3_{Sem} dem Hünig'schen Cyanin-artigen 'Violentyp' [16] entsprechen, in denen eine ungerade Zahl von π -Elektronen über eine gerade Zahl von Atomen delokalisiert ist. Während in **1** die Spacer Polymethin-Ketten sind, sind in 2_{Ox} und 3_{Ox} die Spacer formal aromatische Tetraepoxy[22]- bzw. Tetraepithio[22]annulen(2.1.2.1)-Makrocyclen.

Schema 1



2a X=O, R=CN

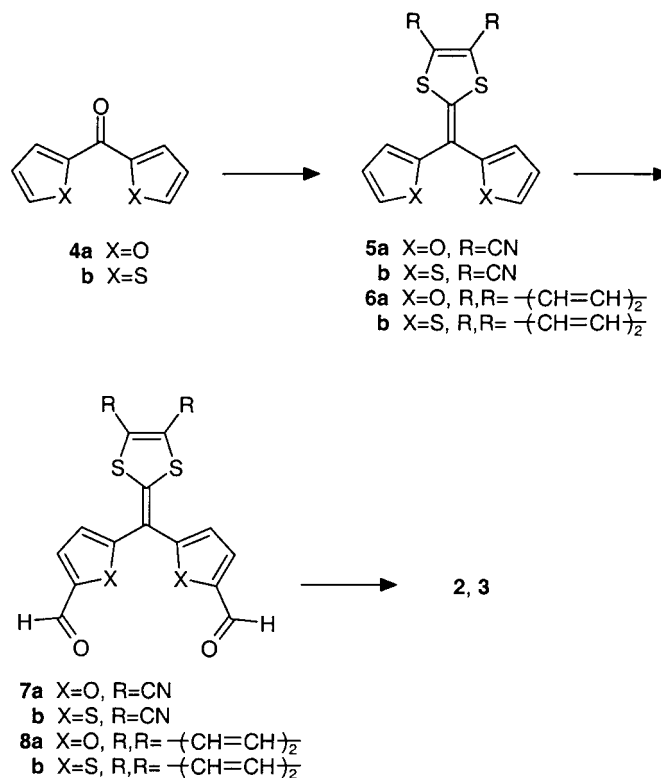
b X=S, R=CN

3a X=O, R,R= $-(\text{CH}=\text{CH})_2$

b X=S, R,R= $-(\text{CH}=\text{CH})_2$

2. Synthese der 5,16-Bis(1,3-dithiol-2-yliden)-5,16-dihydrotetraepoxy- und 5,16-Bis(1,3-dithiol-2-yliden)-5,16-dihydrotetraepithio[22]annulene(2.1.2.1)¹⁾ 2 und 3. –
 2.1. *Strategie.* Das Konzept der Synthese von **2** und **3** geht aus von Difurylketon **4a** und Dithienylketon **4b**, die durch *Wittig*-Reaktionen in die 1,3-Dithiol-4,5-dicarbonitrile **5a** und **5b** und die 1,3-Benzodithiole **6a** und **6b** überführt werden sollen (*Schema 2*). Durch Formylierung von **5** und **6** zu den Diformyl-substituierten 1,3-Dithiol-4,5-dicarbonitrilen **7a** und **7b** und 1,3-Benzodithiole **8a** und **8b** und anschließende *McMurry*-Cyclisierungen sollten die annulenoide Tetrathiafulvalene **2** und **3** zugänglich sein.

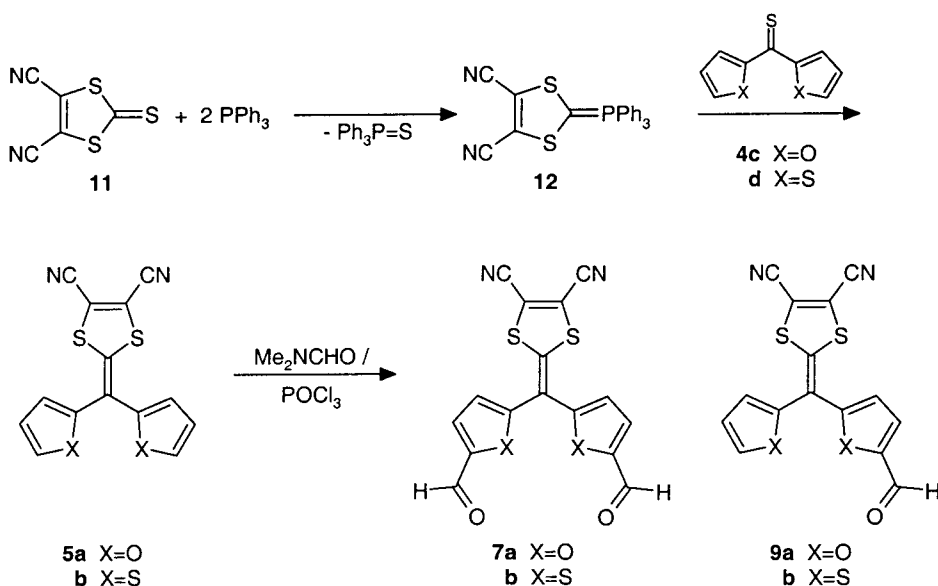
Schema 2



2.2. *Zwischenprodukte 7a,b.* Die Ketone **4a** und **4b** als Edukte der Synthesesequenz wurden durch Umsetzung von 2-Furyllithium bzw. 2-Thienyllithium mit Dimethylcarbamidsäure-ethylester [17] hergestellt [18].

Zur Synthese von 1,3-Dithiol-4,5-dicarbonitril **5a** wurde die Kondensation von Keton **4a** mit 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**11**) [19] in Gegenwart von Triphenylphosphin (PPh₃) untersucht. In der Literatur war bereits die Olefinierung von Benzaldehyd [20] und Aceton [21] mit **11**/PPh₃ beschrieben worden. Diese Umsetzungen verlaufen nach *Corey* [22] über das aus **11** nach Entzug des Thioxo-S-Atoms mit PPh₃ gebildeten Phosphoranylid-derivats **12** (*Schema 3*).

Schema 3



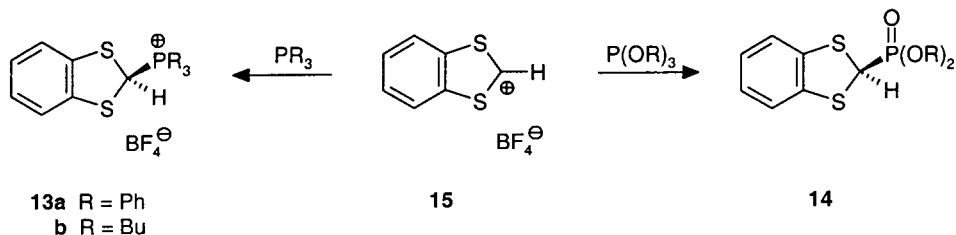
Überraschenderweise wird bei der Umsetzung des Ketons **4a** mit **11**/ PPh_3 das erwartete Dithiol **5a** nicht einmal in Spuren gebildet. Die Kondensation gelingt hingegen leicht mit dem Difurylthioketon **4c** ($\text{X} = \text{O}$). Das Thioketon **4c** wird aus dem Keton **4a** durch Umsetzung mit dem Lawesson-Reagens [23] in Toluol bei Raumtemperatur erhalten. Das Thioketon ist so labil, dass es nicht in Substanz isoliert werden kann. Nach der chromatographischen Reinigung wird **4c** deshalb direkt in CH_2Cl_2 zunächst mit PPh_3 , dann in der Siedehitze mit **11** umgesetzt (Schema 3). Die chromatographische Reinigung (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Petrolether (50–70°) 1:1) und anschließende Umkristallisation aus AcOEt /Hexan liefert **5a** in Form roter Kristalle in 13% Ausbeute. Ähnlich wird das Dithienylketon **4b** [18] mit dem Lawesson-Reagens bei 75° in Toluol umgesetzt, wobei nach chromatographischer Aufarbeitung das Thioketon **4d** als stabile grüne Kristalle in 90% Ausbeute erhalten wird [24]. Bei der Umsetzung von **4d** mit **11** und PPh_3 in siedendem CH_2Cl_2 wird das 1,3-Dithiol-4,5-dicarbonitril **5b** nach Chromatographie (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Petrolether) in 67% Ausbeute erhalten.

Die Formylierung von **5a** und **5b** gelingt mit dem Vilsmeier-Reagens [25] in der Variante von Friedman und Allen [26] mit Dimethylformamid/ POCl_3 in DMF als Solvens (Schema 3). Eine quantitative Umsetzung wird erreicht, wenn man die Edukte zunächst mit 2 mol-equiv. POCl_3 bei 80–90° 1 h umsetzt, um dann erneut mit 2 mol-equiv. POCl_3 zu versetzen. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung wird chromatographisch (Kieselgel, CH_2Cl_2) gereinigt. Aus **5a** wird so das Diformyl-Derivat **7a** in Form rotvioletter Nadeln (aus CHCl_3 /Hexan) in 88% Ausbeute gebildet, und **5b** liefert **7b** als orangefarbene Kristalle (aus AcOEt /Hexan) in 16% Ausbeute, neben 2% Monoformyl-Derivat **9b**.

2.3. Zwischenprodukte **8a,b**. Für die Carbonyl-Olefinierung der Diheteroarylketone **4** zu **6a** und **6b** (s. Schema 2) boten sich das (1,3-Benzodithiol-2-yl)triphenylphosphonium-tetrafluorborat (**13a**) und der (1,3-Benzodithiol-2-yl)phosphonsäure-diester **14**

(R = Me oder Et) bzw. deren deprotonierte Formen an (*Schema 4*). In beiden Fällen ist das 2-Methoxy-1,3-benzodithiol [27] das Edukt, das mit etherischer HBF_4 -Lösung der Ether-Spaltung zum 1,3-Benzodithiolium-tetrafluorborat (**15**) [28] unterliegt. Mit PPh_3 reagiert **15** zum Phosphonium-Salz **13a**, mit Trimethylphosphit in einer *Michaelis-Umlagerung* zum Phosphonsäure-methylester **14** (R = Me) [29].

Schema 4



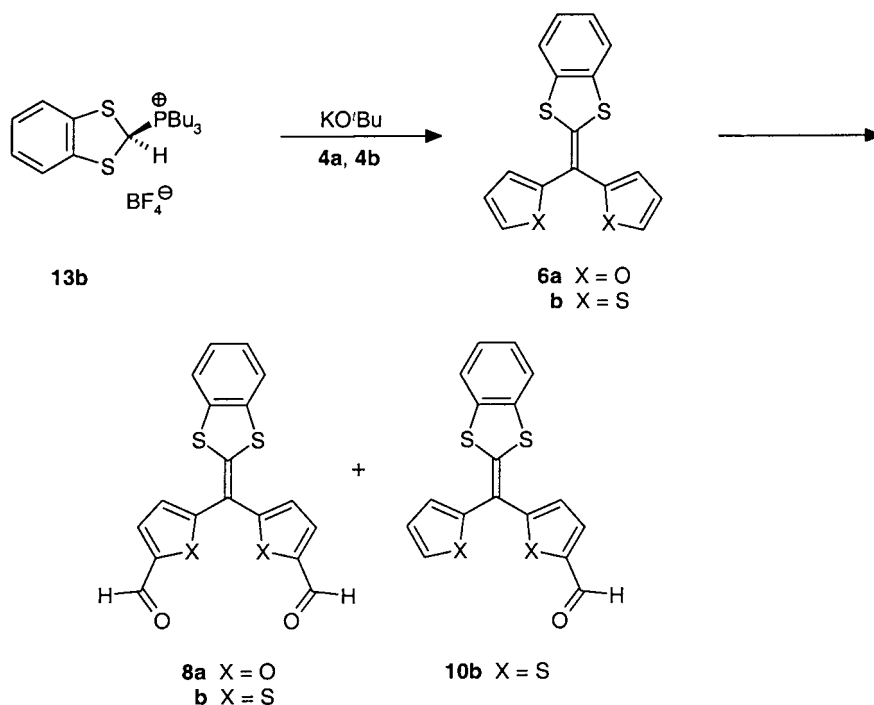
Sowohl das aus **13a** mit BuLi/THF erhältliche Phosphoranyliden-Derivat ebenso wie das aus **14** mit BuLi/THF erhältliche Carbanion wurde von *Akiba et al.* [29] mit einer grossen Zahl von Ketonen in 75–98% Ausbeute zu 1,4-Benzodithiafulvalenen umgesetzt. Überraschenderweise reagiert das aus dem Phosphonium-Salz **13a** mit BuLi/THF oder K^tBuO in Et_2O erhältliche Ylid nicht mit dem Difurylketon **4a**. Wir fanden nun, dass das aus dem Phosphonium-Salz **13b** mit K^tBuO in Et_2O bei 0° erzeugte Ylid mit den Ketonen **4a** und **4b** in exzellenten Ausbeuten zu den 1,3-Benzodithiolen **6a** bzw. **6b** reagiert (*Schema 5*). So lassen sich nach der Chromatographie (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Petrolether) **6a** als gelbes Öl in 85% Ausbeute und **6b** als dunkelgelbes Öl in 96% isolieren.

Die Formylierung von **6a** und **6b** nach *Vilsmeier* analog der Herstellung der Diformyl-Derivate **7a** und **7b** in der Variante von *Friedmann* und *Allen* [26] mit Dimethylformamid/ POCl_3 ergibt den Dialdehyd **8a** als gelbes Pulver in 79% Ausbeute bzw. den Dialdehyd **8b** als gelbes Pulver in 88% Ausbeute, neben 5% Monoformylierungsprodukt **10b** (*Schema 5*).

2.4. *McMurry-Kupplung der 1,3-Dithiol-4,5-dicarbonitrile 7a und 7b*. Die *McMurry*-Kondensation [30][31] der Diformyl-Derivate **7a** und **7b** wurde mit niedervalentem Titan (hergestellt aus TiCl_4 und Zn/Cu -Paar in siedendem THF) in siedendem absolutem THF innerhalb von 72 h unter Beachtung des Verdünnungsprinzips durchgeführt. Die hohe Verdünnung erzielt man mit Hilfe eines sog. Verdünnungsknies zwischen Reaktionskolben und Rückflusskühler. Der im Knie vorgelegte Dialdehyd wird durch das kondensierte, kalte THF langsam gelöst und in den Reaktionskolben übergeführt. Nach der Hydrolyse wird mit CH_2Cl_2 extrahiert. Sowohl mit **7a** wie mit **7b** werden grün-braune Produkte erhalten, deren Massenspektren keinen Hinweis auf die Bildung der erwarteten 2,2'-(Tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1)-5,16-diyliden)- bzw. 2,2'-(Tetraepithio[22]annulen(2.1.2.1)-5,16-diyliden)bis[1,3-dithiol-4,5-dicarbonitrile] **2a** und **2b** geben. Der Grund für das Misslingen der reduktiven Kupplung könnte eine Reaktion der Nitril-Gruppen mit der reaktiven Titan-Spezies sein.

2.5. *McMurry-Kupplung der Dialdehyde 8a und 8b zu 3a bzw. 3b*. Die *McMurry*-Kupplung des Dialdehyds **8a** zu **3a** wurde wie in *Kap. 2.4* beschrieben durchgeführt

Schema 5



(*Schema 6*). Die hydrolysierende Aufarbeitung der Umsetzung von **8a** liefert ein rotes Pulver, das wegen seiner ausserordentlich schweren Löslichkeit aus keinem organischen Solvents umkristallisiert werden kann. Zur Reinigung werden die Verunreinigungen mit siedendem CH_2Cl_2 extrahiert. Die spektroskopischen und analytischen Daten des so gereinigten Produkts belegen, dass es sich dabei um das 5,16-Bis(1,3-benzodithiol-2-yliden)-5,16-dihydrotetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) **3a** (Ausbeute 15%) handelt.

Die spektroskopischen Daten zeigen, dass **3a** ein Gemisch der Konfigurationsisomeren (*Z,Z*)- und (*E,E*)-**3a** ist (*Schema 6*). Das Massenspektrum bestätigt das Vorliegen von **3a** und weist überdies auf die Anwesenheit eines Trimeren hin. Im 1H -NMR-Spektrum von **3** treten zwei Signalsätze auf, die den H-Atomen von (*Z,Z*)- und (*E,E*)-**3a** zugeordnet werden können (*Fig. 1* und *Exper. Teil*). Die Zuordnung der Signale erfolgt durch einen Vergleich mit den 1H -NMR-Spektren von (*Z,Z*)-Tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1)-1,12-dion und (*E,E*)-Tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1)-1,12-dion (siehe unten).

Dass im Isomer (*E,E*)-**3a** die olefinischen H-Atome H-C(10), H-C(11), H-C(21) und H-C(22) nur als br. s bei δ 7,05 auftreten, ist darauf zurückzuführen, dass die Ethen-1,2-diyl-Brücken um die benachbarten σ -Bindungen zu den Furan-Ringen rotieren. Diese Rotationsdynamik wurde in zahlreichen cyclisch konjugierten Annulenen mit (*E,E*)-Ethen-1,2-diyl-Brücken, z. B. in (*Z,E,Z,E*)-Tetraepoxy[24]annulen(2.2.2.2) **16** [32], aber auch in nicht cyclisch konjugierten Annulenen wie dem (*E,E*)-5,16-Dimethyl-5,16-dihydrotetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) **17** [33] beobachtet.

Schema 6

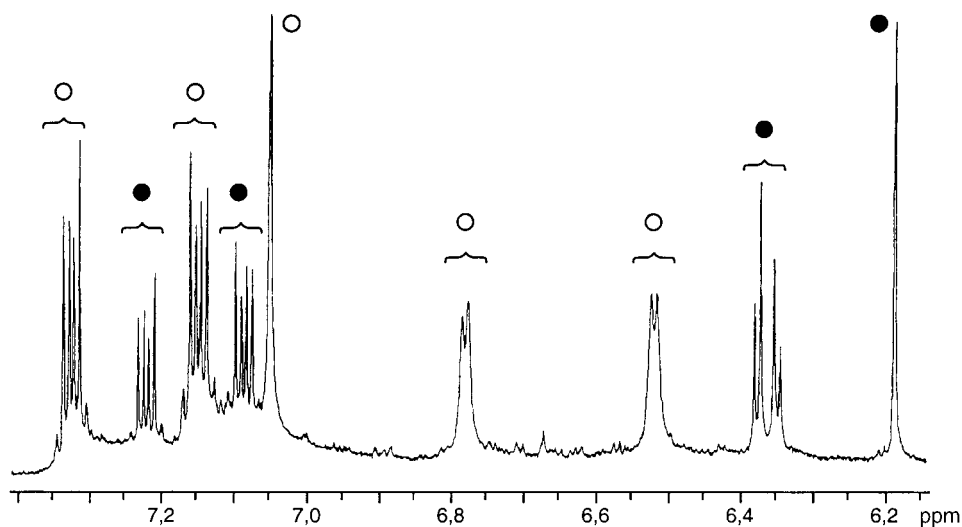
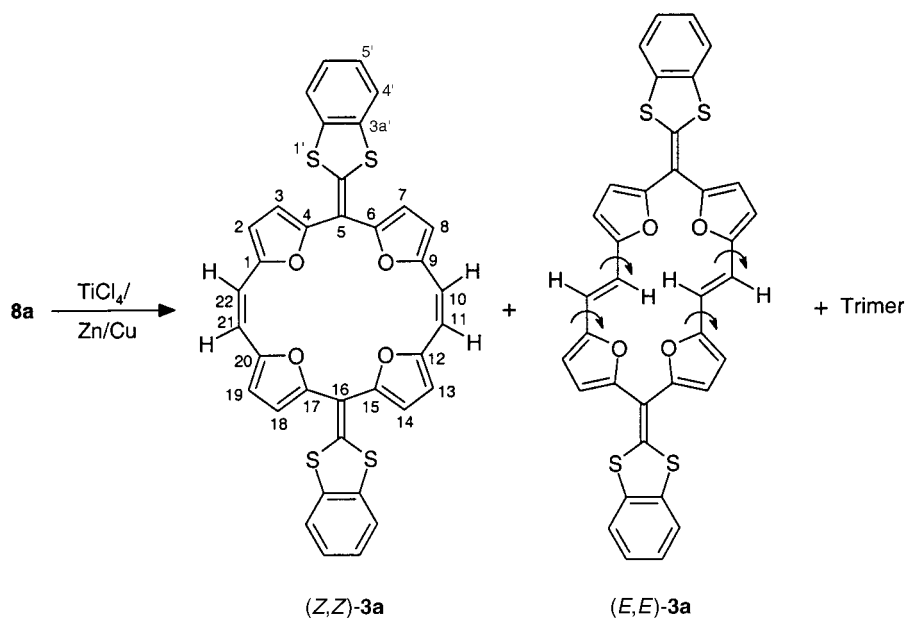


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 130°) von (Z,Z) -**3a** (●) und (E,E) -**3a** (○)

Aus der Intensität der Signale für die olefinischen Protonen H–C(10), H–C(11), H–C(21) und H–C(22) ergibt sich ein $(Z,Z)/(E,E)$ -**3a**-Verhältnis von 10 : 4. Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Messungen zeigen, dass sich das Isomer (Z,Z) -**3a** bei 130° innerhalb von 2,5 h praktisch vollständig in das Isomer (E,E) -**3a** umlagert (Fig. 2).

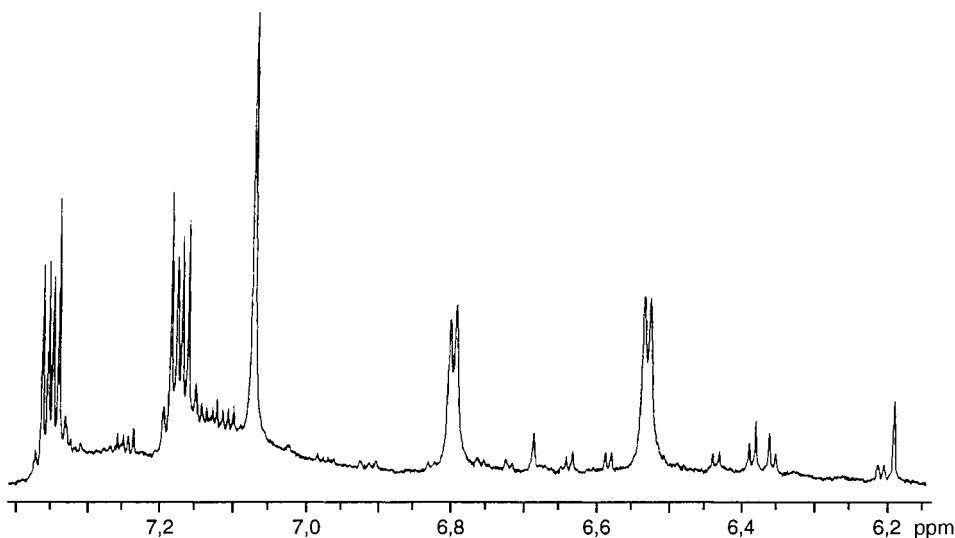
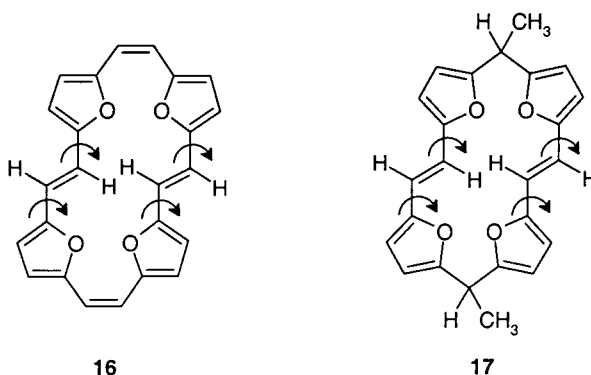


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 130°) von (Z,Z) -**3a** und (E,E) -**3a** nach 2,5 h



Die *McMurry*-Reaktion des Dialdehyds **8b** liefert (Z,Z) -**3b** als ein oranges Pulver in 15% Ausbeute. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Fig. 3) liegt hier ausschliesslich das Isomer (Z,Z) -**3b** vor.

2.6. *Carbonyl-Olefinierung von Tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1)-1,12-dion 20: Bildung von 3a und (E,E)-21.* Das 1,12-Dion **20**, dem aufgrund elektrochemischer Untersuchungen ein chinoider Grundzustand zugeschrieben wurde, ist erstmals von *Striebel* [34] durch eine cyclisierende Bis-*Wittig*-Reaktion von Dialdehyd **18a** mit dem Bis-phosphonium-Salz **19** erhalten worden (Schema 7). *Dietl* [35] konnte später aufgrund von 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen zeigen, dass **20** entgegen der ursprünglichen Annahme nicht als reines (Z,Z) -Isomer, sondern zusammen mit dem (E,E) -Isomer im Verhältnis 75:25 vorliegt (Fig. 4). Das Dion **20** kann durch eine erneute *Wittig*-Reaktion mit (1,3-Benzodithiol-2-yl)tributylphosphonium-tetrafluoroborat **13b**/KO^tBu bei Raumtemperatur in THF in 5,16-Bis(1,3-benzodithiol-2-yliden)-5,16-dihydrotetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) **3a** übergeführt werden.

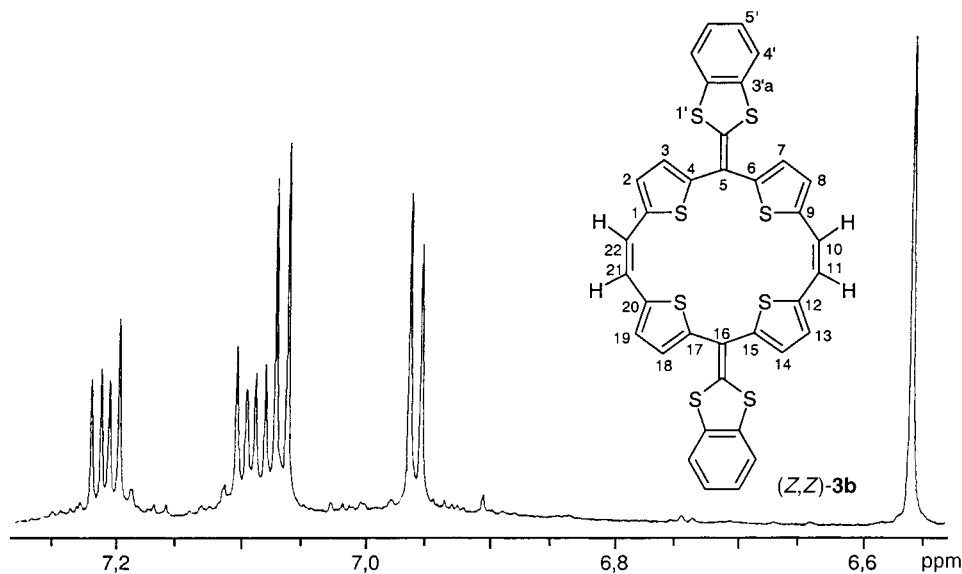


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 130°) von (Z,Z) -**3b**

Dass die Protonen $\text{H-C}(6)$, $\text{H-C}(7)$, $\text{H-C}(17)$ und $\text{H-C}(18)^2$ von (E,E) -**20** nur als *s* auftreten, ist das Ergebnis der Rotation der (E) -Ethen-1,2-diyl-Brücken um die benachbarten σ -Bindungen. Diese Moleküldynamik bewirkt eine formale Symmetriehöherung von C_{2h} nach D_{2h} . Im Hinblick auf das Isomerenverhältnis der Dione **20** ($(Z,Z)/(E,E)$ -**20** 3:1) muss das Isomerenverhältnis von 33% (Z,Z) -**3a** und 66% (E,E) -**3a** mit einer während der 16 h Reaktionszeit stattfindenden $(Z) \rightarrow (E)$ -Isomerisierung des zunächst aus (Z,Z) -**20** gebildeten (Z,Z) -**3a**-Isomers interpretiert werden.

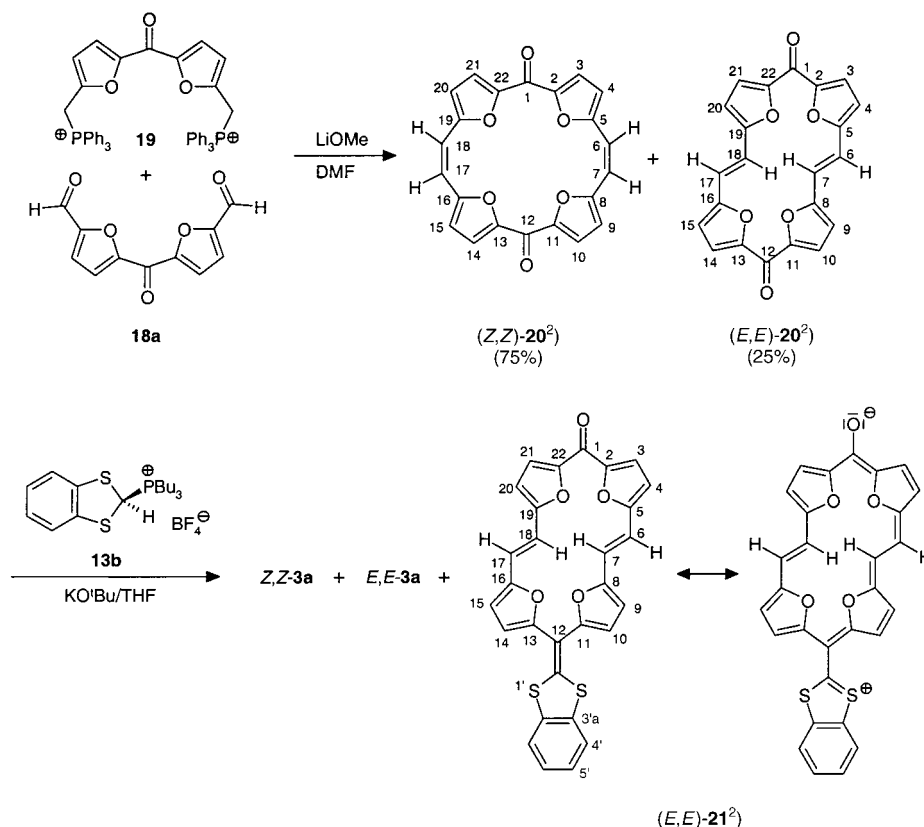
Neben **3a** wird in 2% Ausbeute auch das 12-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1)-1(12*H*)-on²) (E,E) -**21** als Produkt der einfachen Olefinierung von **20** isoliert, dessen Konfiguration das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Fig. 5) belegt ($^3J(6,7) = 16,3$ Hz). Die weitere Zuordnung der Signale von (E,E) -**21** erfolgt mit Hilfe von COSY-45-Kreuzpeaks (Fig. 6; $\text{H-C}(3)/(\text{H-C}(4)$, $\text{H-C}(6)/\text{H-C}(7)$, $\text{H-C}(9)/\text{H-C}(10)$) und NOESY-Experimenten. Die Tatsache, dass die (E) -Ethendiyl-Bindungen in (E,E) -**21** keine Moleküldynamik aufweisen, kann mit der Ausbildung mesomerer Grenzstrukturen von (E,E) -**21** als vinylogenen Thioestern und der damit verbundenen Aufhebung der freien Drehbarkeit der En-1,2-diyl-Bindungen um die benachbarten σ -Bindungen gedeutet werden.

Das Isomere (E,E) -**21** wird auch durch Umsetzung des Dialdehyds **8a** mit dem Bis-ylid aus dem Bis-phosphonium-Salz **19** unter Einhaltung des Verdünnungsprinzips erhalten, allerdings nur in 2% Ausbeute.

2.7. (Z,Z) -5,16-Bis(1,3-dithiol-2-yliden)-5,16-dihydrodiepithiodiepoxy[22]annulen(2.1.2.1) **23** durch Olefinierung von Diepithiodiepoxy[22]annulen(2.1.2.1)-1,12-

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

Schema 7



dion²) **22**. Die doppelte, cyclisierende Wittig-Reaktion des Dialdehyds **18b** mit dem Bis-phosphonium-Salz **19** liefert in 24% Ausbeute das 1,12-Dion²) **22** als leuchtend gelbe Kristalle (Schema 8), das gemäss $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Fig. 7) ausschliesslich (Z,Z) -konfiguriert ist.

Die Umsetzung des Dions **22** mit (1,3-Benzodithiol-2-yl)tributylphosphonium-tetrafluoroborat (**13b**)/ KO^tBu liefert analog der Umsetzung des Dions **20** das 5,16-Bis(1,3-benzodithiol-2-yliden)-5,16-dihydrodiepithiodiepoxy[22]annulen(2.1.2.1) **23** als oranges Pulver (12% Ausbeute), neben 12-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)-diepithiodiepoxy[22]annulen(2.1.2.1)-1(12*H*)-on²) **24** (34%) (Schema 9). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23** (Fig. 8) belegt die (Z,Z) -Konfiguration der Doppelbindungen. Die längstwelligen Absorptionsmaxima von **23** (417 nm) und (Z,Z) -**3b** (410 nm) sind gegenüber dem von (E,E) -**3a** (im Gemisch mit (Z,Z) -**3a**) (472 nm) um 55 bzw. 62 nm hypsochrom verschoben.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **24** (Fig. 9) belegt wiederum, dass auch **24** in der (Z,Z) -Konfiguration vorliegt. Wegen der Nichtsymmetrie von **24** bilden die Protonen $\text{H}-\text{C}(6)$ und $\text{H}-\text{C}(7)$ sowie $\text{H}-\text{C}(18)$ und $\text{H}-\text{C}(17)$ je ein *AB*-Spektrum.

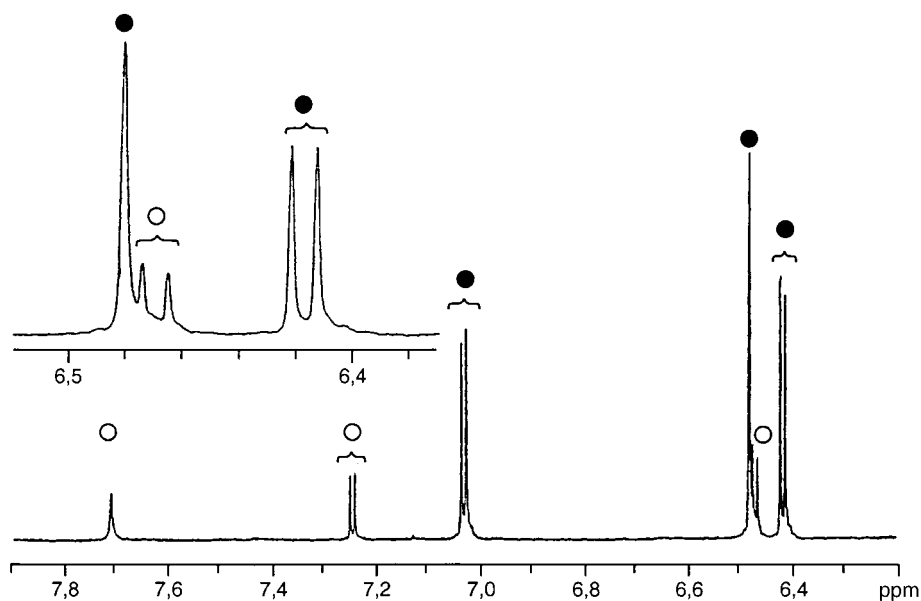


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 130°) von (Z,Z) -**20** (●) und (E,E) -**20** (○)

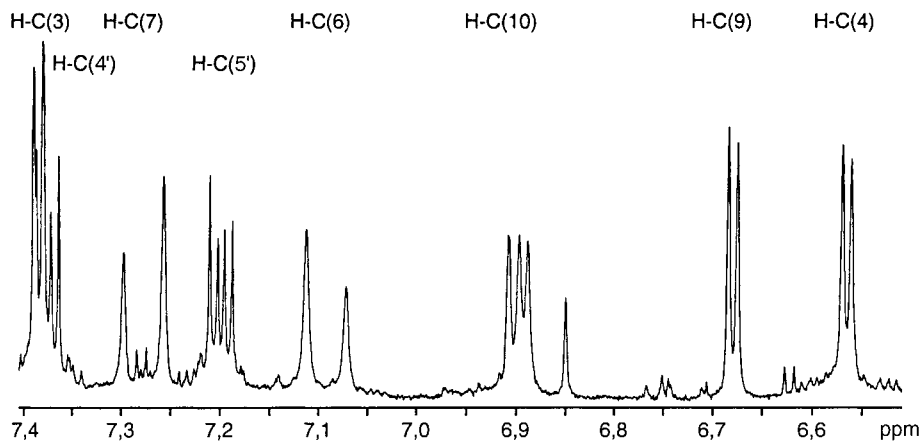


Fig. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100°) von (E,E) -**21**²

3. Oxidation der 5,16-Bis(1,3-dithiol-2-yliden)-5,16-dihydro-tetraepoxy-, -tetraepithio- und -diepoxydiepithio[22]annulene(2.1.2.1) **3a, (Z,Z) -**3b** und **23**.** – 3.1. *Cyclo-voltammetrische Untersuchungen.* Diese wurden in abs. DMF mit einer Pt-Arbeits-elektrode gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode durchgeführt (Leitsalz Tetrapropylammonium-tetrafluorborat, innerer Standard Ferrocen (FOC), Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s). Die gemessenen Halbstufenpotentiale (*Tab. 1*) belegen, dass (E,E) -**3a** relativ leicht zum Dikation **3a**_{ox} mit (E,E) -Konfiguration (siehe unten) oxidiert

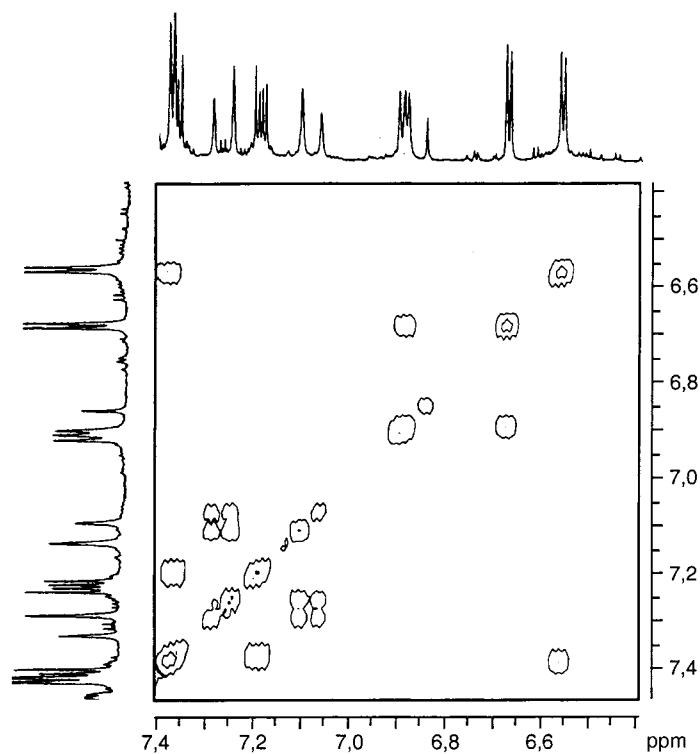
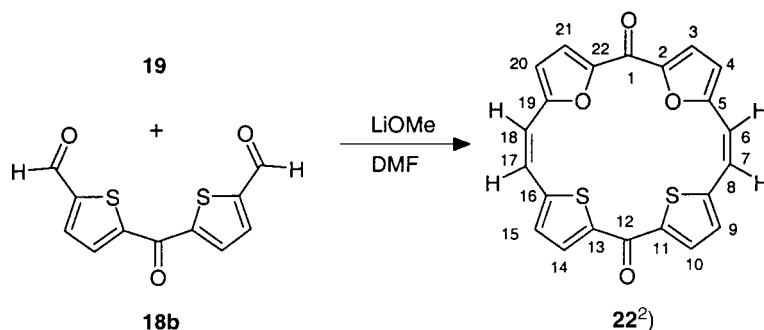


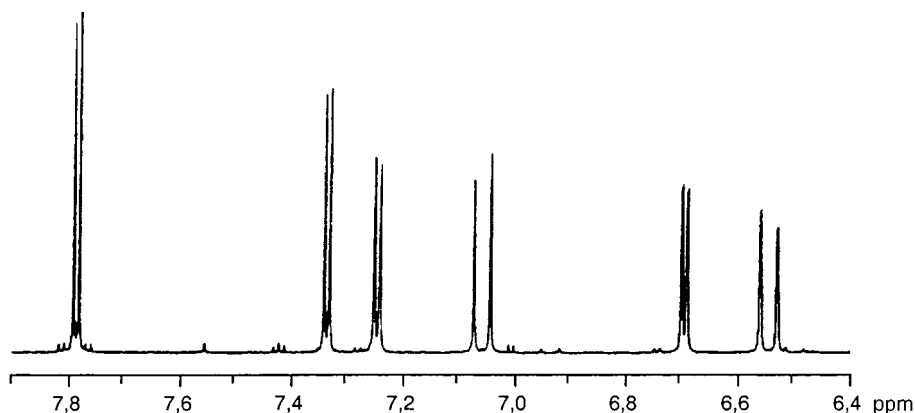
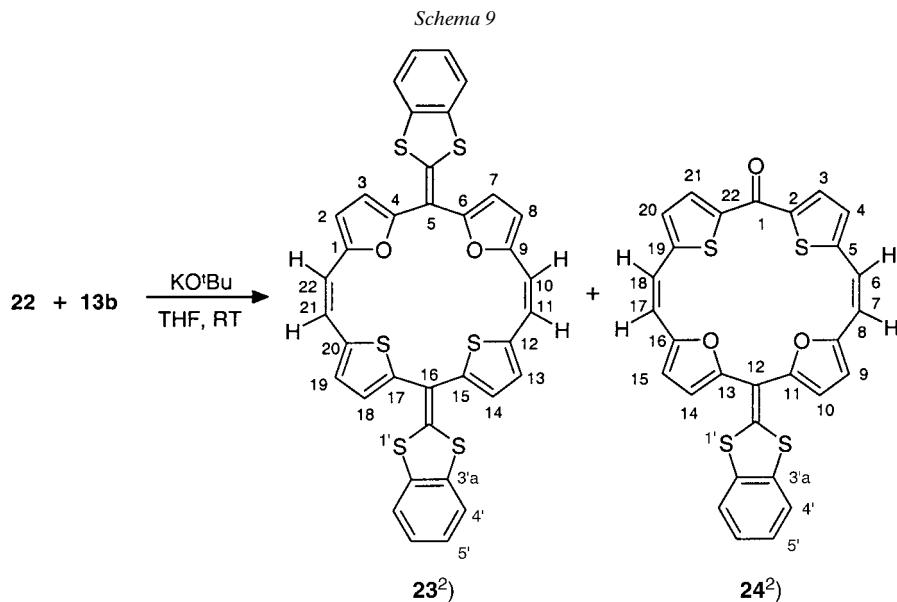
Fig. 6. COSY-45-Diagramm (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 100°) (E,E)-**21**

Schema 8



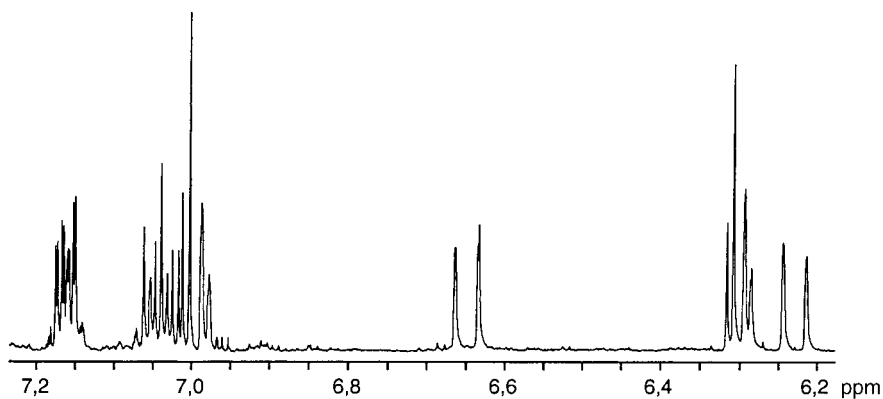
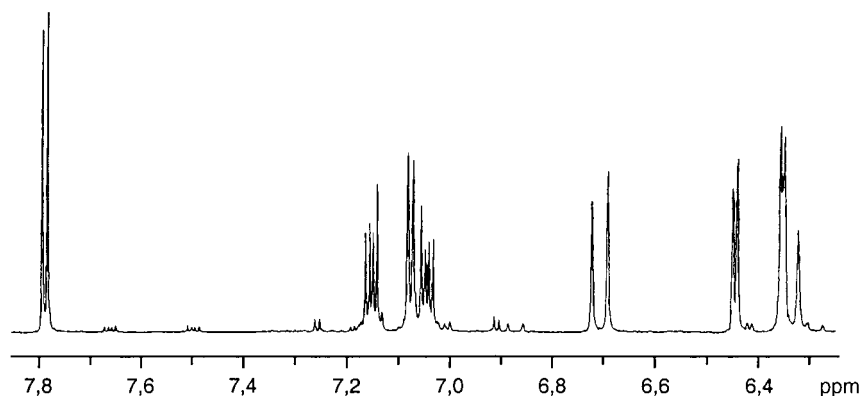
wird. Das Halbstufenpotential von (Z,Z)-**3b** liegt deutlich höher, die Oxidation von **23** (Z,Z) ist irreversibel.

3.2. Oxidation von **3**: Umsetzung mit DDQ. Beim Versetzen von (Z,Z)/(E,E)-**3a**_{Red} (= **3a**_{Red} = **3a**) mit 2 mol-equiv. DDQ in CH₂Cl₂ schlägt die orange Farbe der Lösung augenblicklich nach grün um; das UV/VIS/NIR-Spektrum (Fig. 10,b) zeigt deutlich, dass **3a**_{Red} (Fig. 10,a) vollständig umgesetzt wurde, die neu auftretenden Banden bei

Fig. 7. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, (D_8) THF) von **22**

704 und bei 1000–1200 nm lassen darauf schliessen, dass das Radikal-Kation **3a**_{Sem} gebildet wurde (s. *Schema 1*). ESR-Messungen zeigen das Vorliegen einer radikalischen Spezies, ein aufgelöstes Spektrum konnte indes nicht erhalten werden. Für die Bildung von **3a**_{Sem} spricht auch das UV/VIS/NIR-Spektrum des Dikations **3a**_{Ox} (*Fig. 10, c*), das sich von dem des Radikal-Kations wiederum deutlich unterscheidet.

Die ausschliesslich in der (*Z,Z*)-Konfiguration vorliegenden Tetraepithio- und Diepoxidydiepithio-Verbindungen (*Z,Z*)-**3b** und **23** werden durch DDQ nicht oxidiert. Im Gegensatz zu **3a**, das sowohl in der (*E,E*)- wie in der (*Z,Z*)-Konfiguration vorliegen kann, wobei (*Z,Z*)-**3a**_{Red} bei der Oxidation in (*E,E*)-**3a**_{Ox} umgewandelt wird (siehe unten), ist die Isomerisierung bei (*Z,Z*)-**3b** und **23** nicht möglich.

Fig. 8. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100°) von **23** ((Z,Z))Fig. 9. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) von **24** ((Z,Z))Tab. 1. Halbstufenpotentiale der annulenoïden Tetrathiafulvalene **3a**, (Z,Z)-**3b** und **23**

	$E_{1/2}$ [V] gegen SCE	E_p [V] gegen SCE	Bemerkungen
(<i>E,E</i>)- 3a ^a	+0,47	–	rev. 2-Elektronenübergang
(<i>Z,Z</i>)- 3b	+0,70	–	rev. 2-Elektronenübergang
23 (<i>Z,Z</i>)	–	ca. 0,71	irreversibel

^a) Der Wert für (*Z,Z*)-**3a** ist nicht bestimmbar, da sich das (*Z,Z*)-Isomer während der Messung in das (*E,E*)-Isomer umlagert.

3.3. *Oxidation von 3a_{Red} mit Brom.* Im präparativem Massstab wurde **3a_{Red}** (= **3a**) mit einer äquivalenten Menge Brom in CH_2Cl_2 bei 0° oxidiert. Nach Abziehen des Solvens wurde das Oxidationsprodukt aus CF_3COOH vorsichtig mit H_2O ausgefällt; die grünbraune Lösung lieferte einen braunen Niederschlag, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CF_3COOH) die Bildung des Dikations **3a_{Ox}** bestätigt.

In (*E,E*)-**3a_{Red}** werden die 4 Protonen der Ethendiyl-Brücken wegen ihrer schnellen Rotation um die benachbarten σ -Bindungen als breites *s* bei δ 7,05 beobachtet. Im Oxidationsprodukt (*E,E*)-**3a_{Ox}** treten die beiden inneren Perimeterprotonen bei

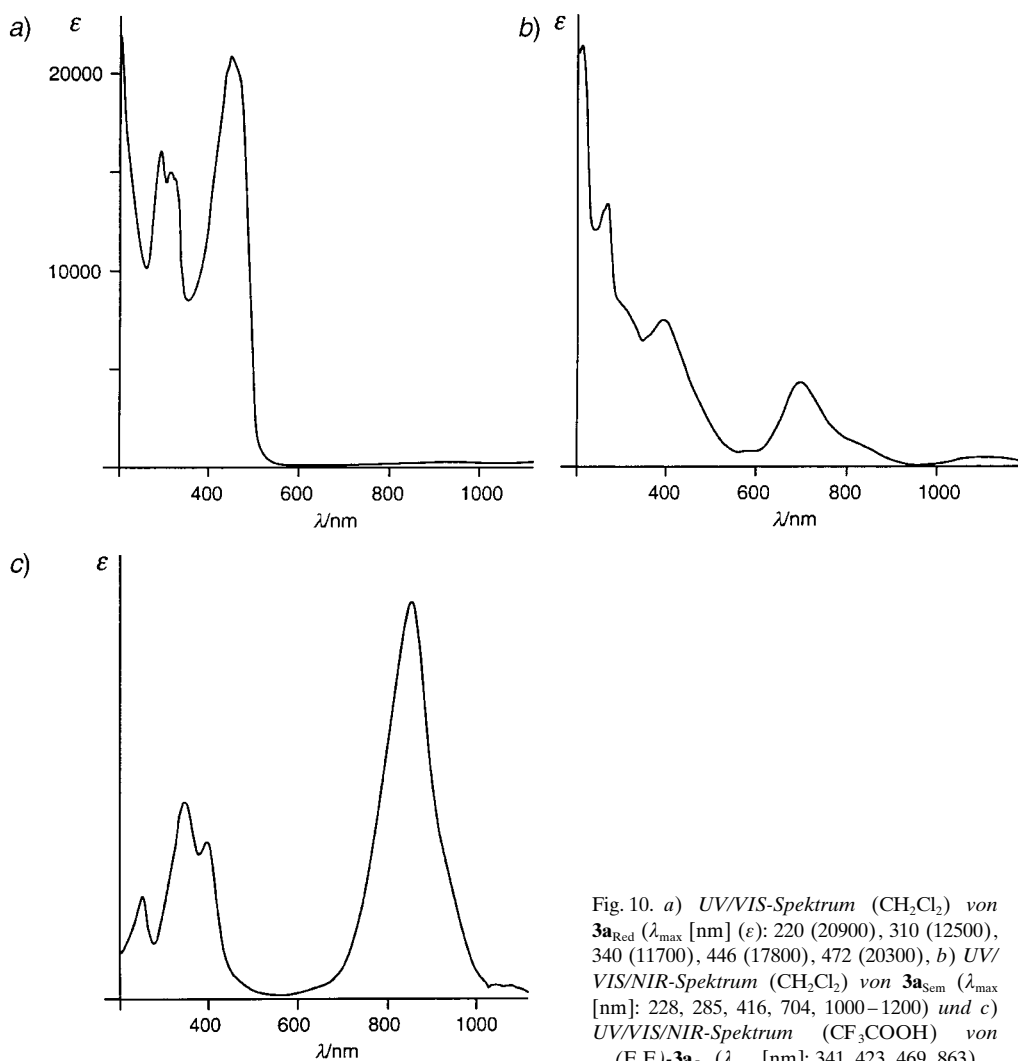
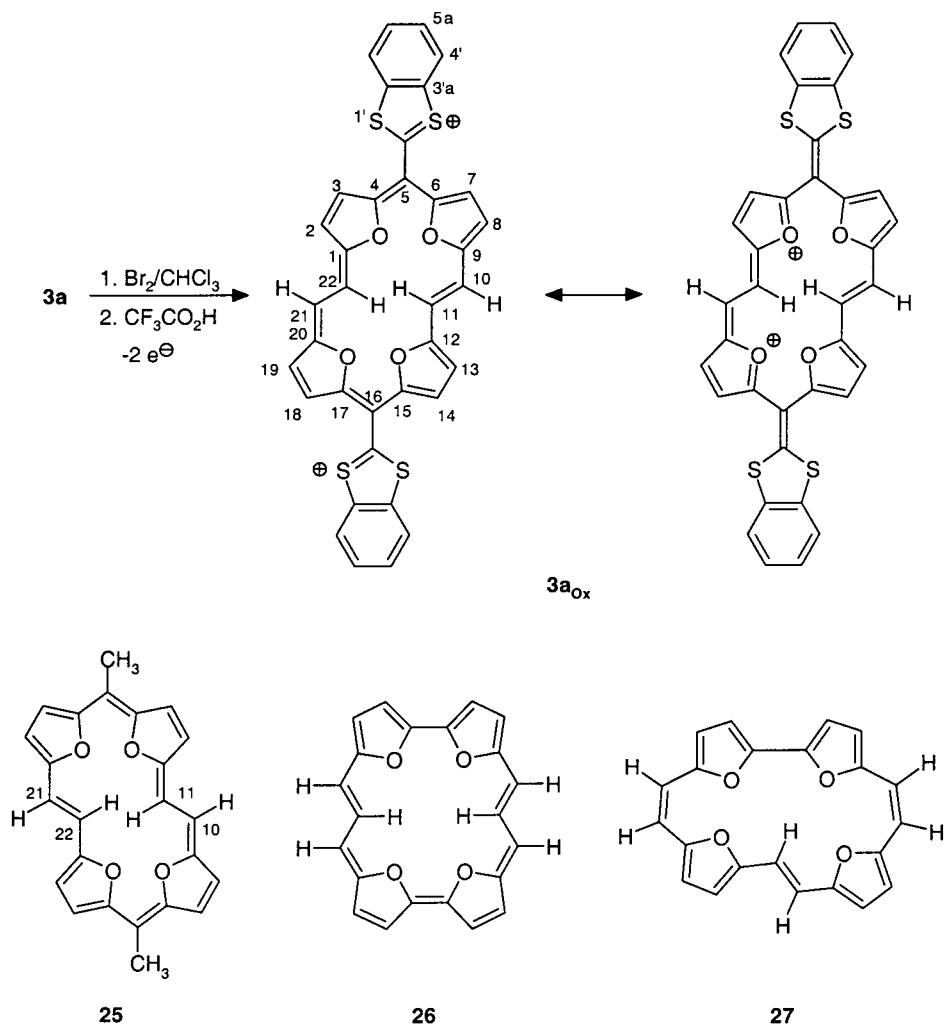


Fig. 10. a) UV/VIS-Spektrum (CH_2Cl_2) von $\mathbf{3a}_{\text{Red}}$ (λ_{max} [nm] (ϵ): 220 (20900), 310 (12500), 340 (11700), 446 (17800), 472 (20300), b) UV/VIS/NIR-Spektrum (CH_2Cl_2) von $\mathbf{3a}_{\text{Sem}}$ (λ_{max} [nm]: 228, 285, 416, 704, 1000–1200) und c) UV/VIS/NIR-Spektrum (CF_3COOH) von (E,E)- $\mathbf{3a}_{\text{Ox}}$ (λ_{max} [nm]: 341, 423, 469, 863)

$\delta - 1,19$ auf, sie sind also um $\Delta\delta = 8,24$ zu hohem Feld verschoben worden, die beiden äusseren Perimeterprotonen bei $\delta 10,19$ wurden um $\Delta\delta = 3,14$ zu tiefem Feld verschoben. Diese Werte sprechen dafür, dass in $\mathbf{3a}_{\text{Ox}}$ ein Tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) vorliegt, dessen 'meso'-Methin-C-Atome durch Benzodithiolium-Kationen substituiert sind. Das neutrale [22]Annulen-Ringsystem wurde erstmals mit dem 5,16-Dimethyl-tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) ($\mathbf{25}$) [33] beschrieben. Der Vergleich der δ -Werte der Ethen-1,2-diyl-Protonen in $\mathbf{3a}_{\text{Red}}$, $\mathbf{3a}_{\text{Ox}}$ und $\mathbf{25}$ (Tab. 2) belegt eindeutig, dass im Br_2 -Oxidationsprodukt von (E,E)/(Z,Z)- $\mathbf{3a}_{\text{Red}}$ das Dikation $\mathbf{3a}_{\text{Ox}}$ vorliegt – ein Tetrathiafulvalen-Dikation mit dem aromatischen Tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) als Spacer.

Schema 10


 Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CF_3COOD) von $3a_{\text{ox}}$

	δ [ppm] H–C(11), H–C(22)	H–C(10), H–C(21)	Bemerkungen
(E,E) - $3a_{\text{Red}}$	7,05 (s, 4 H)		schnelle Rotation der Ethen-1,2-diyl-Brücken
(E,E) - $3a_{\text{ox}}$	– 1,19 (d, $^3J = 15,3$, 2 H)	10,19 (d, $^3J = 15,3$, 2 H)	$\Delta\delta = 11,38$
25 [33]	– 5,65 (d, $^3J = 14,8$, 2 H)	10,57 (d, $^3J = 14,8$, 2 H)	$\Delta\delta = 16,22$

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit den Hoch- und Tieffeldverschiebungen der Signale der inneren und äusseren Perimeterprotonen H–C(11) und H–C(22) bzw. H–C(10) und H–C(21) belegt eindeutig, dass das Dikation $3a_{\text{ox}}$ (E,E)-konfiguriert sein muss. Da das

Edukt $\mathbf{3a}_{\text{Red}}$ eine $(Z,Z)/(E,E)$ -Mischung im Verhältnis 10 : 4 ist, muss man annehmen, dass entweder nur das (E,E) -Isomer von $\mathbf{3a}_{\text{Red}}$ oxidiert wurde oder dass das (Z,Z) -Isomer von $\mathbf{3a}_{\text{Red}}$ unter den Reaktionsbedingungen zum (E,E) -Isomer von $\mathbf{3a}_{\text{Ox}}$ isomerisiert wird. Eine solche Isomerisierung fände ihre Parallele im (Z,Z) -5,16-Dihydro-5,16-dimethyltetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) (das (Z,Z) -Isomer von $\mathbf{17}$), das sich bei der Dehydrierung mit $\text{Ph}_3\text{C}(\text{BF}_4)$ in (E,E) - $\mathbf{25}$ umlagert. Das langwellige Absorptionsmaximum von $\mathbf{3a}_{\text{Ox}}$ mit hoher Extinktion (λ_{max} 863 nm, Fig. 10, c) ist überraschend. Es ist aber zu bedenken, dass $\mathbf{3a}_{\text{Ox}}$ kein porphyrinoides, sondern wie $\mathbf{25}$ ein annulenoides System ist. Das UV/VIS-Spektrum von $\mathbf{25}$ besitzt zwar eine starke Doppelbande bei 400 nm und eine sehr schwache Bande bei 780 nm, die *Soret*- und *Q*-Banden zugeordnet werden können, daneben tritt aber eine starke Bande bei 574 nm auf, die mit der allerdings wesentlich langwelligeren Bande in $\mathbf{3a}_{\text{Ox}}$ verglichen werden kann. Das $\mathbf{3a}_{\text{Ox}}$ ebenso wie $\mathbf{25}$ und Tetraepoxy[22]annulen(3.0.3.0) ($\mathbf{26}$) [36] gehören im Gegensatz z. B. zum Tetraepoxy[22]annulen(2.2.2.0) ($\mathbf{27}$) [37] zu dem Typ annulenoider, neutraler aromatischer Systeme, deren cyclische Konjugation nur unter Aufhebung der Furan-Struktur möglich ist. Diese Systeme besitzen dementsprechend verschiedene Elektronenanregungsspektren [37].

4. Schlussfolgerung. – Das durch *McMurry*-Kupplung des Dialdehyds $\mathbf{8a}$ zugängliche 5,16-Bis(1,3-benzodithiol-2-yliden)-5,16-dihydrotetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) $\mathbf{3a}$ liegt als Gemisch der Konfigurationsisomeren (Z,Z) - und (E,E) - $\mathbf{3a}$ vor. Das (Z,Z) - $\mathbf{3a}$ lagert sich in Lösung bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden in das thermodynamisch stabilere (E,E) - $\mathbf{3a}$ um, dessen En-1,2-diyl-Doppelbindungen in Übereinstimmung mit zahlreichen anderen (E,E) -konfigurierten Annulenen um die benachbarten σ -Bindungen rotieren. Das 5,16-Bis(1,3-benzodithiol-2-yliden)-5,16-dihydrotetraepithio[22]annulen(2.1.2.1) (Z,Z) - $\mathbf{3b}$ wird aus sterischen Gründen ausschliesslich als (Z,Z) -Isomer gebildet.

Das chinoides Tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1)-1,12-dion²) $\mathbf{20}$ entsteht im Gegensatz zu früheren Beobachtungen als (75 : 25)-Gemisch von (Z,Z) - und (E,E) - $\mathbf{20}$. Die Carbonyl-Olefinierung von $\mathbf{20}$ mit (1,3-Benzodithiol-2-yl)tributylphosphonium-tetrafluorborat ($\mathbf{13b}$) liefert ebenfalls ein Gemisch aus (Z,Z) - $\mathbf{3a}$ und (Z,Z) - $\mathbf{3b}$ neben dem ‘push-pull’-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)tetraepoxy[32]annulen(2.1.2.1)-1(12*H*)-on²) (E,E) - $\mathbf{21}$. Bei der Carbonyl-Olefinierung von Diepithiodiepoxyannulen(2.1.2.1)-1,12-dion bestimmen die Thiophen-Ringe die ausschliessliche Bildung des (Z,Z) -Diepoxydiepithioannulens(2.1.2.1) $\mathbf{23}$ neben dem ‘push-pull’-Annulen(2.1.2.1)on $\mathbf{24}$ als Produkt der Monoolefinierung.

Die CV-Messungen der (1,3-Dithiol-2-yliden)[22]annulene $\mathbf{3a}$, (Z,Z) - $\mathbf{3b}$ und $\mathbf{23}$ zeigen, dass das Halbstufenpotential von (E,E) - $\mathbf{3a}$ ($E_{1/2} = 0,47$ V) gegenüber dem der Thio-Verbindungen (Z,Z) - $\mathbf{3b}$ und $\mathbf{23}$ ($E_{1/2} = 0,70$ V) deutlich abgesenkt ist und etwa dem Wert des Dimethintetrathiafulvalens $\mathbf{1}$ ($n = 1$; $E_{1/2} = 0,36$ V) entspricht. Dieser Befund ist auf die Nichtplanarität von (Z,Z) - $\mathbf{3b}$ und $\mathbf{23}$ zurückzuführen.

Die chemische Oxidation bestätigt diese Befunde. Durch DDQ wird nur (E,E) - $\mathbf{3a}$ oxidiert, die Umsetzung bleibt auf der Stufe des Radikal-Kations $\mathbf{3a}_{\text{sem}}$ stehen. Die Oxidation mit elementarem Brom führt ebenfalls nur bei (E,E) - $\mathbf{3a}$ zu einem definierten Ergebnis. Es bildet sich das Dikation $\mathbf{3}_{\text{ox}}$, dessen ¹H-NMR-Daten für das Vorliegen eines durch Benzditholium-Kationen substituierten Tetraepoxy[22]annu-

lens(2.1.2.1) sprechen. Modellbetrachtungen zeigen, dass die Benzthiolium-Substituenten aus der Ebene der Annulen-Ringe partiell herausgedreht sind.

Experimenteller Teil

Allgemeines. UV/VIS-Spektren: Hitachi-U-2000- bzw. Perkin-Elmer-Lambda-9-Spektrophotometer (UV/VIS/NIR); λ_{\max} (ϵ) in nm. Elektrochemische Messungen: Potentiostat Wenkung POS 73. NMR-Spektren: Spektrometer Bruker ARX 400 (400,1 MHz), Bruker WM 250 (250,1 MHz) und Bruker AW 80 (80 MHz) für ^1H , und Spektrometer Bruker ARX 400 (100,6 MHz) oder Bruker AC-250 (63 MHz) für ^{13}C ; δ in ppm rel. zu SiMe_4 , J in Hz. MS: Finnigan MAT 311A und 112S (EI) sowie Finnigan MAT 95 (FAB); m/z (rel. %).

Difuran-2-ylmethanon (4a). Nach [18]: Ausbeute 42%. Sdp. 95–98°/0,05 Torr. Schmp. 30–32°. IR (KBr): 1635vs (C=O).

Di-2-thienylmethanon (4b). Nach [18]: Ausbeute 57%. Schmp. 86–87°. IR (KBr): 1610vs (C=O).

2-(Difuran-2-ylmethyl)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (5a). Bei RT. werden 4,05 g (25,0 mmol) Difuran-2-ylmethanon (**4a**) und 6,74 g (16,7 mmol) Lawesson-Reagenz in 25,0 ml abs. Toluol 2 h gerührt. Die tiefgrüne Lsg. wird dann chromatographiert (Kieselgel 60, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$ 1:1). Nach Eindampfen werden tiefgrüne Kristalle von Difuran-2-ylmethanthion (**4c**) erhalten, die sich sehr schnell zersetzen. Für die weitere Umsetzung wird mit der chromatographierten Lsg. gearbeitet.

Zur Lsg. von **4c** und 19,7 g (75,0 mmol) PPh_3 in 50,0 ml CH_2Cl_2 werden in der Siedehitze langsam 4,61 g (25,0 mmol) 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**11**) in 180 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand in wenig Aceton aufgenommen und von Unlöslichem abfiltriert. Die rote Lsg. wird chromatographiert (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$ 1:1). Die Umkristallisation aus AcOEt/Hexan liefert **5a** (1,00 g, 13% bzgl. **4a**). Rote Nadeln. Schmp. 139–140°. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 7,53–7,54 (*dd*, $^3J = 1,8$, $^4J = 0,8$, 2 H, H–C(5')); 6,49–6,51 (*dd*, $^3J = 3,4$, 1,8, 2 H, H–C(4')); 6,44–6,45 (*dd*, $^3J = 3,5$, $^4J = 0,7$, 2 H, H–C(3')). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): 149,4 (C(2')); 142,7 (C(5')); 127,2 (C(1)); 117,6 (CN); 111,7 (C(3')); 111,5 (C(2)); 110,5 (C(4')); 108,9 (C(4)). EI-MS (70 eV): 298 (100, M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (298,3): C 56,36, H 2,03, N 9,39; gef.: C 57,00, H 2,43, N 8,88.

2-(Di-2-thienylmethyl)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (5b). Das Gemisch von 4,85 g (25,0 mmol) Di-2-thienylmethanon (**4b**) und 6,74 g (16,7 mmol) Lawesson-Reagenz in 25,0 ml abs. Toluol wird 8 h auf 75° erwärmt. Die tiefgrüne Lsg. wird dann chromatographiert (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$ 1:1). Eindampfen ergibt 4,73 g (90%) Dithien-2-ylmethanthion (**4d**). Tiefgrüne Kristalle. Schmp. 46–47°.

Hierauf werden zu 4,73 g (22,5 mmol) **4d** und 19,7 g (75,0 mmol) PPh_3 in 50,0 ml CH_2Cl_2 in der Siedehitze 4,61 g (25,0 mmol) **11** in 180 ml CH_2Cl_2 langsam zugetropft. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand in wenig Aceton aufgenommen und von Unlöslichem abfiltriert. Die rote Lösung wird chromatographiert (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$ 1:1): 4,60 g (61%) **5b**. Rote Nadeln. Schmp. 179–180°. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 7,42–7,45 (*dd*, $^3J = 5,1$, $^4J = 1,2$, 2 H, H–C(5')); 7,07–7,10 (*dd*, $^3J = 5,1$, 3,6, 2 H, H–C(4')); 7,00–7,01 (*dd*, $^3J = 3,6$, $^4J = 1,2$, 2 H, H–C(3')). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): 141,0 (C(2')); 127,9 (C(4)); 127,8, 127,7, 127,5 (C(3'), C(4'), C(5')); 119,0 (C(3)); 117,4 (C(1)); 108,8 (C(2)). EI-MS (70 eV): 330 (100, M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_4$ (330,4): C 50,88, H 1,83, N 8,48; gef.: C 50,47, H 2,23, N 8,04.

2-[Bis(5-formylfuran-2-yl)methyl]-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (7a). Zu 1,00 g (3,35 mmol) **5a** in 4,50 ml DMF werden 0,62 ml (1,03 g, 6,70 mmol) POCl_3 gespritzt. Es wird 1 h auf 80–90° erhitzt. Nach dem Abkühlen werden erneut 2,00 ml DMF und 0,62 ml (1,03 g, 6,70 mmol) POCl_3 zugegeben und 2 h auf 80–90° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 5,00 ml H_2O hydrolysiert, anschliessend mit 10,0 ml ges. NaOAc-Lsg. versetzt und 16 h gerührt. Nach dem Filtrieren wird das resultierende schwarze Rohprodukt in CH_2Cl_2 aufgenommen und chromatographiert (Kieselgel, CH_2Cl_2). Aus $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ erhält man 1,05 g (88%) **7a**. Rotviolette Nadeln. Schmp. 208–209°. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $(\text{D}_7)\text{DMF}$): 9,77 (*s*, 2 CHO); 7,74–7,75 (*d*, $^3J = 3,8$, 2 H, H–C(4')); 7,05–7,06 (*d*, $^3J = 3,8$, 2 H, H–C(3')). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $(\text{D}_7)\text{DMF}$): 178,4 (CHO); 153,4, 153,0 (C(2'), C(5')); 139,5 (C(4)); 124,4 (C(4')); 119,6 (C(1)); 113,5 (C(3')); 109,9 (C(3)); 107,9 (C(2)). EI-MS (70 eV): 354 (100, M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (354,3): C 54,24, H 1,71, N 7,91; gef.: C 54,02, H 2,00, N 7,55.

2-[Bis(5-formyl-2-thienyl)methyl]-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (7b). Wie für **7a** beschrieben, mit 1,65 g (5,00 mmol) **5b**, 5,00 ml DMF und 0,93 ml (1,53 g, 10,0 mmol) POCl_3 , dann 5,00 ml DMF und 0,93 ml (1,53 g, 10,0 mmol) POCl_3 . Die Chromatographie liefert zwei Produkte, die jeweils aus AcOEt/Hexan umkristallisiert werden: 300 mg (16%) **7b** und 45,0 mg (2%) **9b**.

Daten von 7b: orangerote Kristalle. Schmp. 197,5–198,5°. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz $(\text{D}_8)\text{THF}$): 9,91 (*s*, 2 CHO); 7,89–7,90 (*d*, $^3J = 4,0$, 2 H, H–C(4')); 7,19–7,20 (*d*, $^3J = 4,0$, 2 H, H–C(3')). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz $(\text{D}_8)\text{THF}$):

183,1 (CHO); 148,6, 146,0 (C(2'), C(5')); 137,4 (C(1)); 137,2 (C(4')); 129,8 (C(3')); 119,0 (C(2)); 116,2 (CN); 109,4 (C(4)). EI-MS (70 eV): 386 (100, M^+). Anal. ber. für $C_{16}H_6N_2O_2S_4$ (386,5): C 49,72, H 1,56, N 7,25; gef.: C 49,22, H 1,96, N 6,90.

Daten von 2-[(5-Formyl-2-thienyl)(2-thienyl)methylen]-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (9b): orangefarbene Kristalle. Schmp. 197,5–198,5°. 1H -NMR (400 MHz, $(D_8)THF$): 9,9 (*s*, CHO); 7,82–7,83 (*d*, $^3J = 4,0$, H–C(4')); 7,68–7,69 (*dd*, $^3J = 5,1$, $^4J = 1,2$, H–C(5')); 7,16–7,18 (*dd*, $^3J = 3,6$, 5,0, H–C(4'')); 7,13–7,14 (*dd*, $^3J = 3,6$, $^4J = 1,2$, H–C(3'')); 7,08–7,09 (*d*, $^3J = 4,0$, H–C(3')). ^{13}C -NMR (100 MHz, $(D_8)THF$): 183,0 (CHO); 150,0, 145,0 (C(2'), C(5')); 140,6 (C(2'')); 137,0 (C(4')); 135,1 (C(1)); 129,6 (C(3')); 129,5, 128,7, 128,6 (C(3''), C(4''), C(5'')); 119,2 (C(2)); 118,4, 117,4 (CN); 109,6, 109,4 (C(4), C(5)). EI-MS (70 eV): 358 (100, M^+). Anal. ber. für $C_{15}H_6N_2OS_4$ (358,5): C 50,26, H 1,69, N 7,82; gef.: C 50,00, H 1,83, N 7,32.

1,3-Benzodithiolium-tetrafluorborat (15). Nach [28]: Ausbeute 84%. Farblose Splitter. Schmp. 146–147° (Zers.).

(1,3-Benzodithiol-2-yl)triphenylphosphonium-tetrafluorborat (13a). Nach [29]: Ausbeute 95%. Farblose Kristalle. Schmp. 212,5–213,5°.

1,3-Benzodithiol-2-ylphosphonsäure-dimethylester (14). Nach [29]: Ausbeute 78%. Farblose Nadeln. Schmp. 118–119°.

2-(Difuran-2-ylmethylen)-1,3-benzodithiol (6a). Zu einer Suspension von 2,15 g (4,86 mmol) (1,3-Benzodithiol-2-yl)tributylphosphonium-tetrafluorborat (**13b**) in 60,0 ml abs. Et_2O gibt man bei 0° 627 mg (5,59 mmol) K^+BuO^- . Die gelbe Lsg. wird 2,5 h bei 0° gerührt, dann mit 788 mg (4,86 mmol) **4a** versetzt und 1,5 h bei 0° und 16 h bei RT gerührt. Eindampfen und Chromatographie (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Petrolether (40–60°) 1:1) ergeben 1,23 g (85%) **6a**. Gelbes Öl, das unter N_2 im Kühlschrank aufbewahrt wird. 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 7,50 (*br. s*, 2 H, H–C(5')); 7,30–7,00 (*m*, 4 H, H–C(5), H–C(4)); 6,50–6,35 (*m*, 4 H, H–C(3'), H–C(4')). EI-MS (70 eV): 298 (100, M^+). Anal. ber. für $C_{16}H_{10}O_2S_2$ (298,4): C 64,40, H 3,38, S 21,49; gef.: C 64,02, H 3,52, S 20,64.

2-(Di-2-thienylmethylen)-1,3-benzodithiol (6b). Wie für **6a** beschrieben, mit 8,85 g (20,0 mmol) **13b**, 200 ml Et_2O , 2,58 g (23,0 mmol) K^+BuO^- und 3,88 g (20,0 mmol) **4b**: 6,40 g (96%) **6b**. Braungelbes Öl, das unter N_2 im Kühlschrank aufbewahrt wird. 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 7,35–7,15 (*m*, 4 H, H–C(5), H–C(4)); 7,15–6,95 (*m*, 6 H, H–C(3'), H–C(4'), H–C(5')). EI-MS (70 eV): 330 (100, M^+).

5,5'-(1,3-Benzodithiol-2-ylidenmethylen)bis[furan-2-carbaldehyd] (8a). Wie für **7a** beschrieben, mit 1,49 g (5,00 mmol) **6a**, 5,00 ml DMF und 0,93 ml (1,53 g, 10,0 mmol) $POCl_3$, dann 2,00 ml DMF und 0,93 ml $POCl_3$, 10,0 ml H_2O und 15,0 ml ges. $NaOAc$ -Lsg. Chromatographie (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Aceton 4:1) und Umkristallisieren aus THF/Hexan ergeben 1,40 g (79%) **8a**. Gelbbraunes Pulver. Schmp. 213–214°. IR (KBr): 1680, 1665, 1645 vs ($C=O$). 1H -NMR (100 MHz, $C_2D_2Cl_4$): 9,61 (*s*, 2 H, CHO); 7,45–7,49 (*m*, 2 H, H–C(4)); 7,37 (*d*, $^3J = 3,7$, 2 H, H–C(4')); 7,26–7,30 (*m*, 2 H, H–C(5')); 6,67 (*d*, $^3J = 3,7$, 2 H, H–C(3')). ^{13}C -NMR (100 MHz, $C_2D_2Cl_4$): 177,0 (CHO); 156,1, 151,5 (C(5'), C(3')); 148,4 (C(1)); 135,6 (C(3a)); 127,0 (C(5)); 124,1 (C(4)); 122,1 (C(4)); 111,7 (C(3')); 103,3 (C(1)). EI-MS (70 eV): 354 (100, M^+). Anal. ber. für $C_{18}H_{10}O_4S_2$ (354,4): C 61,00, H 2,84; gef.: C 60,74, H 2,40.

5,5'-(1,3-Benzodithiol-2-ylidenmethylen)bis[thiophen-2-carbaldehyd] (8b). Wie für **7a** beschrieben, mit 1,65 g (5,00 mmol) **6b**, 5,00 ml DMF und 0,93 ml (1,53 g, 10,0 mmol) $POCl_3$, dann 0,93 ml $POCl_3$ (kein zusätzliches DMF). Die Chromatographie liefert zwei Produkte, die jeweils aus $AcOEt$ /Hexan umkristallisiert werden: 1,50 g (78%) **8b** und 73,0 mg (4%) **10b**.

Daten von 8b: gelbe Kristalle. Schmp. 192–193°. IR (KBr): 1660, 1650, 1635 vs ($C=O$). 1H -NMR (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$): 9,87 (*s*, 2 H, CHO); 7,67–7,68 (*d*, $^3J = 3,7$, 2 H, H–C(4')); 7,30–7,32 (*m*, 2 H, H–C(4)); 7,16–7,20 (*m*, 2 H, H–C(5)); 7,07 (*d*, $^3J = 3,7$, 2 H, H–C(3')). ^{13}C -NMR (100 MHz, $C_2D_2Cl_4$): 182,1 (CHO); 151,4 (C(5')); 144 (C(2')); 143,7 (C(1)); 135,9 (C(3a)); 135,6 (C(4')); 128,1 (C(3')); 126,8 (C(5)); 122,1 (C(4)); 111,2 (C(2)). EI-MS (70 eV): 386 (100, M^+). Anal. ber. für $C_{18}H_{10}O_2S_4$ (386,5): C 55,93, H 2,61; gef.: C 55,90, H 2,60.

Daten von 5-[(1,3-Benzodithiol-2-yliden)(2-thienyl)methyl]thiophen-2-carbaldehyd (10b): gelbe Kristalle. Schmp. 181–182°. IR (KBr): 1675, 1660 vs ($C=O$). 1H -NMR (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$): 9,82 (*s*, CHO); 7,62–7,63 (*d*, $^3J = 4,1$, H–C(3)); 7,43–7,44 (*dd*, $^3J = 5,1$, $^4J = 1,3$, H–C(5'')); 7,21–7,35 (*m*, 2 H, H–C(4')); 7,13–7,17 (*m*, 2 H, H–C(5')); 7,09–7,11 (*dd*, $^3J = 3,6$, 5,1, H–C(4'')); 7,05–7,06 (*dd*, $^3J = 3,6$, $^4J = 1,2$, H–C(3'')); 7,00–7,01 (*d*, $^3J = 4,1$, H–C(4)). ^{13}C -NMR (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$): 182,4 (CHO); 153,0, 142,0 (C(2'), C(2), C(5), C(1)); 136,1 (C(3)); 136,1, 136,0 (C(3a)); 128,4 (C(4)); 127,7, 127,3, 125,6 (C(3''), C(4''), C(5'')); 126,5 (C(5'')); 122,0 (C(4)); 112,4 (C(2')). EI-MS (70 eV): 358 (100, M^+).

McMurry-Kupplung der 1,3-Dithiol-4,5-dicarbonitrile 7a und 7b. Zu 300 ml abs. THF bei –78° werden 1,52 g (8,00 mmol, 0,81 ml) $TiCl_4$ mit einer Spritze zugegeben (1-l-Dreihalskolben, Verdünnungsknie und

Rückflusskühler). Es bildet sich eine gelbe Suspension, zu der man 1,20 g (18,2 mmol) Zn/Cu-Paar gibt. Nach 2 h unter Rückfluss werden zu der tiefschwarzen Suspension 2,00 mmol **7a** (709 mg) bzw. **7b** (773 mg) im Verdünnungsknie vorgelegt und 72 h refluxiert. Zur erkalteten Mischung gibt man nacheinander 500 ml CH₂Cl₂ und 50,0 ml ges. NaHCO₃-Lsg. Der feste Rückstand wird abfiltriert, die wässr. Phase mit CH₂Cl₂ (3 × 50,0 ml) extrahiert und die vereinigte org. Phase auf ca. 200 ml eingengt, mit ges. NaCl-Lsg. (3 × 200 ml) gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄) und schliesslich das Solvens abdestilliert. MS des Rohprodukts: keine definierten Produkte.

(1Z,3Z,6Z,8Z,10Z,12Z,14Z,17Z,19Z,21Z)- und (1Z,3Z,6Z,8Z,10E,12Z,14Z,17Z,19Z,21E)-5,16-Bis(1,3-benzodithiol-2-yliden)-5,16-dihydro-1,4:6,9:12,15:17,20-tetraepoxy[22]annulen (**3a** = (Z,Z)/(E,E)-**3a**) durch McMurry-Reaktion des Dialdehyds **8a**. Analog zur McMurry-Umsetzung von **7a** und **7b** werden zur tiefschwarzen Suspension des reaktiven Ti-Reagens 708 mg (2,00 mmol) **8a** in 350 ml THF innert 48 h zugetropt. Nach 1 weiteren h unter Rückfluss werden 400 ml CH₂Cl₂ und 100 ml ges. NaHCO₃-Lsg. zugegeben. Der feste Rückstand wird abfiltriert, die wässr. Phase mit CH₂Cl₂ (3 × 50,0 ml) extrahiert, die vereinigte org. Phase auf ca. 300 ml eingengt, mit ges. NaCl-Lsg. (3 × 200 ml) gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄) und das Solvens abdestilliert. Der Rückstand wird chromatographiert (Kieselgel, CH₂Cl₂): 193 mg (15%) **3a**. Rotes Pulver. Schmp. >250°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 220 (20900), 310 (12500), 340 (11700), 446 (17800), 472 (15000). ¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 403 K; (Z,Z)/(E,E)-**3a** 10:4): (Z,Z)-**3a**: 7,20–7,24 (m, 4 H, H–C(4'), H–C(7')); 7,06–7,10 (m, 4 H, H–C(5'), H–C(6')); 6,36 (d, ³J = 3,5, H–C(2), H–C(8), H–C(13), H–C(19)); 6,33 (d, ³J = 3,5, 4 H, H–C(3), H–C(7), H–C(14), H–C(18)); 6,18 (s, 4 H, H–C(10), H–C(11), H–C(21), H–C(22)); (E,E)-**3a**: 7,31–7,34 (m, 4 H, H–C(4'), H–C(7')); 7,13–7,17 (m, 4 H, H–C(5'), H–C(6')); 7,05 (s, 4 H, H–C(10), H–C(11), H–C(21), H–C(22)); 6,78 (d, ³J = 3,5, 4 H, H–C(2), H–C(8), H–C(13), H–C(19)); 6,53 (d, ³J = 3,5, 4 H, H–C(3), H–C(7), H–C(14), H–C(18)). ¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): (Z,Z)/(E,E)-**3a**: 136,5 (C(3'a)); 126,3 (C(5')); 125,9 (C(5)); 121,7 (C(4')); 121,6, 116,0 (C(6), C(9)); 116,8, 113,0 (C(7), C(8)); 111,8 (C(2')); 108,2 (C(10)). PI-FD-MS (CH₂Cl₂): 644 (100, M⁺), 967 (15, Trimer⁺). Anal. ber. für C₃₆H₂₀O₄S₄ (644,8): C 67,06, H 3,13, S 19,89; gef.: C 66,46, H 3,42, S 19,02.

(1Z,3Z,6Z,8Z,10Z,12Z,14Z,17Z,19Z,21Z)-5,16-Bis(1,3-benzodithiol-2-yliden)-5,16-dihydro-1,4:6,9:12,15:17,20-tetraepithio[22]annulen (**3b**). Das Ti-Reagens wird wie bei der McMurry-Umsetzung von **7a** und **7b** hergestellt (400 statt 300 ml abs. THF). Dann werden 773 mg (2,00 mmol) **8b** in 400 ml THF innert 48 h zur siedenden Mischung getropft. Hierauf wird noch 1 h zum Sieden erhitzt und die erkaltete Mischung mit 400 ml CH₂Cl₂ und 100 ml ges. NaHCO₃-Lsg. versetzt. Nach dem Filtrieren wird die wässr. Phase mit CH₂Cl₂ (3 × 50,0 ml) extrahiert und die vereinigte org. Phase auf ca. 300 ml eingengt, mit ges. NaCl-Lsg. (3 × 200 ml) gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄). Der nach dem Abdampfen verbleibende Rückstand wird chromatographiert (Kieselgel, CH₂Cl₂): 208 mg (15%) **3b**. Oranges Pulver. Schmp. >250°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 224 (43700), 248 (34700), 410 (35500). ¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 403 K): 7,19–7,22 (m, 4 H, H–C(4'), H–C(7')); 7,08–7,11 (m, 4 H, H–C(5'), H–C(6')); 7,057 (AB, ³J = 3,7, H–C(2), H–C(8), H–C(13), H–C(19)); 6,958 (AB, ³J = 3,5, H–C(3), H–C(7), H–C(14), H–C(18)); 6,56 (s, H–C(10), H–C(11), H–C(21), H–C(22)). PI-FD-MS (CH₂Cl₂): 708 (100, M⁺). Anal. ber. für C₃₆H₂₀S₈ (709,0): C 60,98, H 2,84, S 36,17; gef.: C 60,49, H 3,24, S 35,46.

2,5:8,11:13,16:19,22-Tetraepoxy[22]annulen-1,12-dion (= (1Z,3Z,6Z,8Z,10Z,12Z,14Z,17Z,19Z,21Z)- und (1Z,3Z,6Z,8Z,10E,12Z,14Z,17E,19Z,21Z)-1,4:6,9:12,15:17,20-Tetraepoxy[22]annulen-5,16-dion; **20** = (Z,Z)/(E,E)-**20**). Unter reinstem N₂ werden 1,18 g (1,50 mmol) [Carbonylbis(furan-5,2-diyl)]bisphosphoniumdichlorid (**19** · 2 Cl[−]) und 327 mg (1,50 mmol) 5,5'-Carbonylbisfuran-2-carbaldehyd (**18a**) in 450 ml abs. DMF gelöst. Unter Rühren werden bei 120° innert 24 h 120 ml LiOMe-Lsg. aus 20,8 g (3,00 mmol) Li in 120 ml abs. MeOH zugetropt; dann wird noch weitere 36 h bei 120° gerührt. Nach dem Abdampfen von ca. 250 ml MeOH/DMF wird die erkaltete Lsg. mit 500 ml ges. NaCl-Lsg. und mit 200 ml ges. NH₄Cl-Lsg. versetzt und mit Et₂O (5 × 300 ml) extrahiert. Die vereinigten Et₂O-Extrakte werden auf etwa 500 ml eingengt, nacheinander mit ges. NaHCO₃- und NaCl-Lsg. (je 3 × 300 ml) gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Der rote Rückstand wird zur Entfernung von Verunreinigungen mehrmals mit siedendem CH₂Cl₂ extrahiert. Das rohe, feinkristalline Pulver wird nochmals mit heissem DMSO extrahiert und mit CH₂Cl₂ gewaschen: 60,0 mg (10%) **20**. Schmp. >280°. ¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄; (Z,Z)/(E,E)-**20** 3:1): (Z,Z)-**20**: 7,02 (d, ³J = 3,7, H–C(3), H–C(10), H–C(14), H–C(21)); 6,48 (s, H–C(6), H–C(7), H–C(17), H–C(18)); 6,42 (d, ³J = 3,7, H–C(4), H–C(9), H–C(15), H–C(20)); (E,E)-**20**: 7,70 (s, H–C(6), H–C(7), H–C(17), H–C(18)); 7,32 (d, ³J = 3,64, H–C(3), H–C(10), H–C(14), H–C(21)); 6,47 (d, ³J = 3,64, H–C(4), H–C(9), H–C(15), H–C(20)).

Tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) **3a** durch Carbonyl-Olefinierung von **20**. Eine Suspension von 100 mg (0,27 mmol) **20** und 239 mg (0,54 mmol) **13b** in 40,0 ml abs. THF wird unter N₂ langsam mit 60,6 mg (0,54 mmol) K^tBuO versetzt. Die rote Mischung wird nach 16 h Rühren chromatographiert (Kieselgel, CH₂Cl₂). Man erhält

zwei Fraktionen, die jeweils aus THF/Hexan umkristallisiert werden: 69,0 mg (40%) **3a** als rotes Pulver (Schmp. > 250°) und 31,0 mg (34%) *12-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)-1,12-dihydro-2,5:8,12:13,16:19,22-tetraepoxy[22]annulen-1(12H)-on* (= (1Z,3Z,6Z,8Z,10E,12Z,14Z,17E,19Z,21Z)-16-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)-1,4:6,9:12,15:17,20-tetraepoxy[22]annulen-5(16H)-on; **21**). Rotes Pulver. Schmp. > 250°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 224 (18500), 319 (69600), 328 (50200), 367 (23100), 480 (30600). ¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄)²: 7,38 (*d*, ³*J* = 3,7, H–C(3), H–C(21)); 7,36–7,40, 7,18–7,22 (*AA'XX'*, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6'), H–C(7')); 7,27, 7,09 (*AB*, ³*J* = 16,3, H–C(7), H–C(18), H–C(6), H–C(17)); 6,89, 6,67 (*AB*, ³*J* = 3,7, H–C(10), H–C(14), H–C(9), H–C(15)); 6,56 (*d*, ³*J* = 3,7, H–C(4), H–C(20)). PI-FD-MS (CH₂Cl₂): 508 (100, *M*⁺).

Tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1)-1(12H)-on 21 durch Bis-Wittig-Reaktion des Dialdehyds 8a mit dem Bis-phosphonium-Salz 19. Zu einer Lsg. von 531 mg (1,50 mmol) **8a** und 1,18 g (1,50 mmol) **19** in 400 ml abs. DMF bei 90° wird eine frisch bereitete Lsg. von 20,7 mg (3,00 mmol) Li-Pulver in 100 ml MeOH innerhalb 12 h zugetropft (1-l Dreihalskolben, Rückflusskühler, *Mariott's*ches Rohr und Stickstoffhahn). Nach 12 h Rühren bei 90° und nach dem Abkühlen auf RT. wird mit 200 ml Eiswasser und 100 ml ges. wässr. NH₄Cl-Lsg. versetzt. Die wässr. Phase wird mit Et₂O (3 × 100 ml) und mit CH₂Cl₂ (2 × 100 ml) ausgeschüttelt, die vereinigte org. Phase mit ges. wässr. NaHCO₃- und NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft und das rote Rohprodukt mit CH₂Cl₂ und THF zur Entfernung von Verunreinigungen mehrfach extrahiert: 15,0 mg (2%) **21**. Rotes Pulver. Schmp. > 250°.

8,11:13,16-Diepithio-2,5:19,22-diepoxy[22]annulen-1,12-dion (= (1Z,3Z,6Z,8Z,10Z,12Z,14Z,17Z,19Z,21Z)-1,4:6,9-Diepithio-12,15:17,20-diepoxy[22]annulen-5,16-dion; **22**). Zur Lsg. von 784 mg (1,00 mmol) **19** und 250 mg (1,00 mmol) 5,5'-Carbonylbis[thiophen-2-carboxaldehyd] (**18b**) in 450 ml abs. DMF tropft man unter Rühren bei 120° 120 ml LiOMe-Lsg. (aus 120 ml abs. MeOH und 13,9 mg (2,00 mmol) Li) innert 24 h. Nach weiteren 72 h bei 120° werden ca. 350 ml Solvens abgedampft. Nacheinander versetzt man anschliessend mit 500 ml ges. NaCl- und 200 ml ges. NH₄Cl-Lsg. und extrahiert mit Et₂O (4 × 300 ml). Die vereinigten Et₂O-Extrakte werden auf ca. 400 ml eingengt, mit ges. wässr. NaHCO₃- und NaCl-Lsg. (je 3 × 200 ml) gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Das rote, kristalline Rohprodukt wird chromatographiert (Kieselgel, CH₂Cl₂/AcOEt 98:2) und aus THF umkristallisiert: 80,9 mg (20%) **22**. Leuchtend gelbe Kristalle. Schmp. 270–271° [24]; 24%; Schmp. 270–271°. IR (KBr): 1621 (C=O). UV/VIS (CHCl₃): 326 (38000), 379 (sh, 17400), 403 (sh, 9550), 449 (sh, 2630). ¹H-NMR (400 MHz, (D₈)THF): 6,56 (*d*, ³*J* = 12,2, H–C(6), H–C(18)); 6,70 (*d*, ³*J* = 3,59, H–C(4), H–C(20)); 7,06 (*d*, ³*J* = 12,2, H–C(7), H–C(17)); 7,25 (*d*, ³*J* = 3,94, H–C(9), H–C(15)); 7,34 (*d*, ³*J* = 3,59, H–C(3), H–C(21)); 7,78 (*d*, ³*J* = 3,94, H–C(10), H–C(14)). ¹³C-NMR (101 MHz, (D₈)THF)²: 114,63 (C(9)); 117,13 (C(7)); 120,21 (C(10)); 129,00 (C(6)); 133,08 (C(4)); 134,01 (C(3)); 142,69 (C(8)); 146,72 (C(5)); 152,95 (C(11)); 154,73 (C(2)); 171,27 (C(12)); 176,06 (C(1)). Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale erfolgte durch NOESY- und C,H-Korrelationsspektren. PI-EI-MS (70 eV): 404 (100, *M*⁺), 376 (5, [*M*–CO]⁺).

5,16-Bis(1,3-benzodithiol-2-yliden)-5,16-dihydro-12,15,17,20-diepithio-1,4,6,9-diepoxy[22]annulen (= (1Z,3Z,6Z,8Z,10Z,12Z,14Z,17Z,19Z,21Z)-5,16-Bis(1,3-benzodithiol-2-yliden)-5,16-dihydro-1,4:6,9-diepithio-12,15:17,20-diepoxy[22]annulen; **23**) durch Olefinierung von Diepoxydiepithio[22]annulen(2.1.2.1)-1,12-dion **22**. Wie für **20** beschrieben, mit 100 mg (0,25 mmol) **22**, 219 mg (0,50 mmol) **13b**, 20,0 ml abs. THF und 56,1 mg (0,50 mmol) K^tBuO (Beigabe innert 12 h, dann 16 h Rühren). Es werden zwei Fraktionen erhalten, die jeweils aus THF/Hexan umkristallisiert werden: 20,0 mg (12%) **23** und 46,0 mg (34%) **24**.

Daten von 23: oranges Pulver. Schmp. > 250°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 220 (75000), 275 (27200), 314 (24100), 340 (27400), 417 (28575). ¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 403 K)²: 7,15–7,18 (*m*, 4 H, H–C(4'), H–C(7')); 7,01–7,07 (*m*, 4 H, H–C(5'), H–C(6')); 7,01, 6,98 (*AB*, ³*J* = 3,8, H–C(14), H–C(18), und ⁴*J* = 0,74, H–C(13), H–C(19)); 6,65, 6,22 (*AB*, ³*J* = 11,9, ⁴*J* = 0,74, H–C(11), H–C(21) und ⁴*J* = 0,81, H–C(10), H–C(22)); 6,31, 6,28 (*AB*, ³*J* = 3,4, H–C(3), H–C(7) und ⁴*J* = 0,81, H–C(2), H–C(8)). PI-FD-MS (CH₂Cl₂): 676 (100, *M*⁺).

Daten von 12-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)-2,5:19,22-diepithio-8,11:13,16-diepoxy[22]annulen-1(12H)-on (= (1Z,3Z,6Z,8Z,10Z,12Z,14Z,17Z,19Z,21Z)-16-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)-1,4:6,9-diepithio-12,15:17,20-diepoxy[22]annulen-5(16H)-on; **24**): violettes Pulver. Schmp. > 250°. IR (KBr): 1600s (C=O). UV/VIS (CH₂Cl₂): 220 (32200), 251 (20700), 290 (24600), 332 (22300), 394 (18400). ¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 403 K): 7,80, 7,06 (*AB*, ³*J* = 4,0, H–C(3), H–C(21) und ⁴*J* = 0,65, H–C(4), H–C(20)); 7,14–7,17, 7,03–7,07 (*AA'XX'*, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6'), H–C(7)); 6,71, 6,34 (*AB*, ³*J* = 12,2, ⁴*J* = 0,65, H–C(6), H–C(18) und ⁴*J* = 0,78, H–C(7), H–C(17)); 6,43, 6,35 (*AB*, ³*J* = 3,4, ⁴*J* = 0,78, H–C(9), H–C(15), H–C(10), H–C(14)). PI-FD-MS (CH₂Cl₂): 540 (100, *M*⁺).

Chemische Oxidation von Tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) 3a mit Brom. Zu 20,0 mg (0,03 mmol) **3a** in 50,0 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei 0° unter Rühren eine Lsg. von 5,00 mg (0,03 mmol, 1,59 µl) Brom in 5,00 ml abs. CH₂Cl₂ (2,5 ml einer Lsg. von 20,0 mg Br₂ in 10,0 ml CH₂Cl₂) zugetropft. Dabei bildet sich ein Niederschlag, der

nach Eindampfen in 10,0 ml CF_3COOH gelöst wird. Bei vorsichtiger Zugabe von H_2O zur braun-grünen Lsg. fällt ein brauner Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Waschen mit H_2O über Blaugel im Exsikkator getrocknet wird; 30,0 mg. Schmp. $> 250^\circ$. UV/VIS (CF_3COOH): 341, 423, 469, 863 (keine ϵ -Werte). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CF_3COOD): 10,17–10,20 (d , $^3J = 15,3$, 2 äussere Perimeterprotonen); 9,66–9,68 (m , 4 H, Fur); 9,55 (d , $^3J = 3,5$, 2 H, Fur); 9,05 (d , $^3J = 3,5$, 2 H, Fur); 8,56–8,60 (m , 4 H, $\text{H-C}(4')$, $\text{H-C}(7)$); 8,03–8,07 (m , 4 H, $\text{H-C}(5')$, $\text{H-C}(6)$); –1,19 (d , $^3J(\text{H,H}) = 15,3$, 2 innere Perimeterprotonen). FAB-MS (AcOH): 644.3 (71, M^+), 663,7 (100, $[M+19]^+$).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandmann, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. G. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 1125; J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.
- [2] Übersichtsartikel: M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 355; A. Krief, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1209; M. R. Bryce, *Aldrichim. Acta* **1985**, *18*, 73; J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. C. W. Leung, Th. J. Erge, U. Geiser, K. D. Carlson, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 261; M. Narita, C. U. Pittmann, *Synthesis* **1976**, 489.
- [3] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* **1988**, 55; Übersichtsartikel: J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Geiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W.-K. Kwok, M.-H. Whangbo, J. E. Schriber, *Science (Washington, D.C.)* **1991**, *252*, 1501.
- [4] J. M. Fabre, L. Giral, E. Dupart, C. Coulon, P. Delhaes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 426; L. Giral, J. M. Fabre, A. Gouasmia, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4315; S. K. Kumar, H. B. Singh, J. P. Jasinski, E. S. Paight, R. J. Butcher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 3341.
- [5] N. C. Gonnella, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 369.
- [6] H. Inokuchi, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1817; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 1747; H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, T. Enoki, H. Inokuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 297.
- [7] M. Mizuno, A. F. Garito, M. P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 18.
- [8] H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4379; J. E. Rice, Y. Okamoto, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 446; C. U. Pittmann, M. Narita, Y. F. Liang, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2855.
- [9] P. Blanchard, M. Sallé, G. Duguay, M. Jubault, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2685; A. Khanous, A. Gorgues, M. Jubault, *Synth. Met.* **1991**, *41–43*, 2327.
- [10] M. G. Miles, J. D. Wilson, D. J. Dahm, J. H. Wagenknecht, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 751; M. G. Miles, J. S. Wager, J. D. Wilson, A. R. Siede, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2577.
- [11] H. Müller, A. Lerf, H. P. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 395.
- [12] Z. I. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, I. Sugimoto, T. Sugimoto, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3469; Z. I. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, S. Yoneda, *Kozo Yuki Kagaku Toronkai, 12th* **1979**, 309; A. J. Moore, M. R. Bryce, D. J. Ando, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 320; M. R. Bryce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, *4*; M. R. Bryce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 1675; T. K. Hansen, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, R. M. Metzger, J. Becher, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2720; *J. Org. Chem.* **1991**, 2873; Z. I. Yoshida, T. Sugimoto, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1633; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 1711; A. J. Moore, M. R. Bryce, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1373 und dort zit. Lit.; M. R. Bryce, M. A. Coffin, W. Glegg, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1696.
- [13] Y. Yamashita, P. Kobayashi, T. Miyashi, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1090; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, 1052; Y. Yamashita, T. Suzuki, T. Miyashi, *Chem. Lett.* **1989**, 1607; Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi, M. Sano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1132; A. J. Moore, M. R. Bryce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 157; M. R. Bryce, A. J. Moore, D. Lorcy, A. S. Dhindsa, A. Robert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 470; A. J. Moore, M. P. Bryce, *Synthesis* **1991**, 26.
- [14] K. Takahashi, T. Nihira, K. Takase, K. Shibata, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2091; K. Takahashi, T. Nihira, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5903; R. R. Shumaker, S. Rajeswari, M. V. Joshi, M. P. Cava, M. A. Takassi, R. M. Metzger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 308 und dort zit. Lit.
- [15] G. Märkl, A. Pöll, N. G. Aschenbrenner, C. Schmaus, T. Troll, P. Kreitmeier, H. Nöth, M. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1497.
- [16] K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 927; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, *17*, 875; S. Hünig, *Pure Appl. Chem.* **1967**, *15*, 109.

- [17] T. M. Cresp, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1457; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 2961; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 2145.
- [18] U. Michael, A.-B. Hörnfeldt, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 60, 5219.
- [19] G. Bähr, G. Schleitzer, *Chem. Ber.* **1955**, 1774; J. Locke, J. A. Mc Cleverty, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1157.
- [20] M. G. Miles, J. S. Wagner, J. D. Wilson, A. R. Siedle, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 18.
- [21] G. Scherowsky, J. Weiland, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3155.
- [22] E. J. Corey, G. Märkl, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 3201.
- [23] B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, 87, 223.
- [24] C. Andrieu, Y. Mollier, N. Lozach, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 3, 827.
- [25] A. Vilsmeier, A. Haack, *Chem. Ber.* **1927**, 60, 119; A. Vilsmeier, *Chemiker-Ztg.* **1951**, 75, 133; G. Jugie, J. A. S. Smith, J. G. Martin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 925.
- [26] P. Friedmann, P. Allen, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 780.
- [27] F. M. Logullo, A. H. Seitz, L. Friedmann, *Org. Synth.* **1968**, 48, 54; J. Nakayama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 525.
- [28] J. Nakayama, K. Fujiwara, M. Hoshino, *Chem. Lett.* **1975**, 1099.
- [29] K. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 2674.
- [30] J. E. McMurry, M. P. Flemming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4708; G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 580; K. Yamamoto, S. Kuroda, M. Shibutami, Y. Yoneyama, J. Ojima, S. Fujita, E. Ejiri, K. J. Yanigihara, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 27, 411; E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 262; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, 25, 257; E. Vogel, N. Jux, E. Rodriguez-Val, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1431; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, 29, 1387; J. E. Mc Murry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513.
- [31] R. Dams, M. Malinowski, I. Westdorp, H. Y. Geise, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 248; J. E. Mc Murry, K. L. Kees, M. P. Flemming, L. R. Krepisky, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3255.
- [32] 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, 1551.
- [33] G. Märkl, R. Ehrl, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 93.
- [34] G. Märkl, U. Striebl, P. Kreitmeier, A. Knorr, M. Porsch, J. Daub, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4401.
- [35] H. Dietl, Dissertation, Universität Regensburg, 1995.
- [36] O. Scherfe, 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, 239.
- [37] G. Märkl, H. Sauer, J. Stiegler, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1077.

Eingegangen am 27. März 2001