

‘Oligomere’ Kondensationsprodukte von (1*E*,3*E*,5*E*)-1,6-Di(2-furyl)hexa-1,3,5-trien mit Acetaldehyd: Tetrahydro-tetramethyl-octaepoxy[60]annulen(6.1.6.1.6.1.6.1)¹⁾

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

Institut für Organische Chemie der Universität, D-93040 Regensburg

Oligomeric Condensation Products of (1*E*,3*E*,5*E*)-1,6-Di(2-furyl)hexa-1,3,5-triene with Acetaldehyde: Tetrahydro-tetramethyl-octaepoxy[60]annulene(6.1.6.1.6.1.6.1)

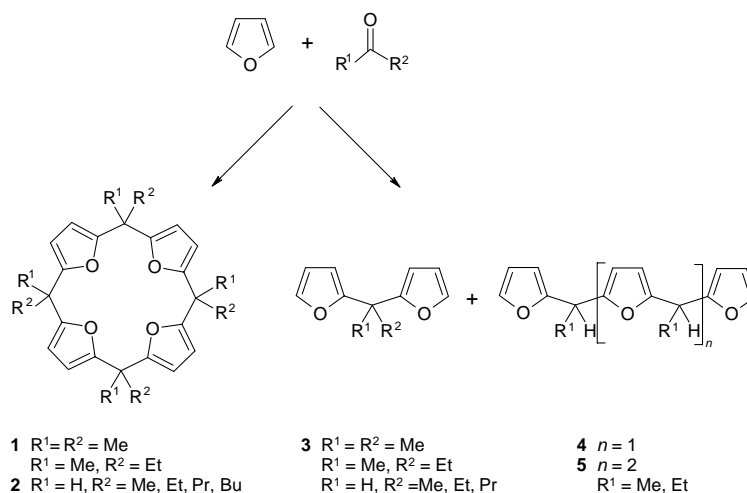
The Ca(NO₃)₂-induced condensation of (1*E*,3*E*,5*E*)-1,6-di(2-furyl)hexa-1,3,5-triene (**6**) with acetaldehyde yields the linear ‘oligomers’ **7–11** with 2–6 1,6-di(2-furyl)hexa-1,3,5-triene units and 1–4 acetaldehyde units, besides a cyclic condensation product **12** obtained from 4 equiv. of **6** with 4 equiv. of acetaldehyde. According to spectroscopic studies, **12** is the tetrahydro-tetramethyl-octaepoxy[60]annulene(6.1.6.1.6.1.6.1) as the most expanded annulene system known so far. While the dehydrogenation of **12** to give the tetramethyl-octaepoxy[60]annulene(6.1.6.1.6.1.6.1) cannot be achieved, the oxidation of **12** with Br₂ yields a black, in all organic solvents nearly insoluble solid **14**, which possibly is the tetramethyl-octaepoxy[58]annulene(6.1.6.1.6.1.6.1) dication. Because of the insolubility of **14**, unfortunately most of its spectroscopic data are not available. However, the λ_{max} values in the UV/VIS/NIR spectrum of **14** (*Soret* and *Q* bands) are in line with the values of the tetraepoxy[26]annulene(4.2.4.2) dication, the tetraepoxy[30]annulene(4.4.4.4) dication, and the tetraepoxy[34]annulene(6.4.6.4) dication.

1. Einleitung. – Die LiClO₄-induzierte Kondensation von Furan mit aliphatischen Ketonen führt zu den Octaalkyl-tetrahydro-tetraepoxy[18]annulenen(1.1.1.1) **1** [1]. Aldehyde reagieren analog zu den Tetraalkyl-tetrahydro-tetraepoxy[18]annulenen(1.1.1.1) **2** [2], die von *Vogel* und Mitarbeitern [3] zu den Tetraalkyltetraoxa[18]-porphyrin(1.1.1.1)-dikationen oxidiert werden konnten (*Schema 1*)¹⁾. Die säurekatalysierte Kondensation von Furan mit Ketonen liefert die Monokondensationsprodukte **3** [1], mit Aldehyden werden säurekatalysiert neben **3** die Bis- und Tris-Kondensationsprodukte **4** und **5** gebildet [4][5] (*Schema 1*).

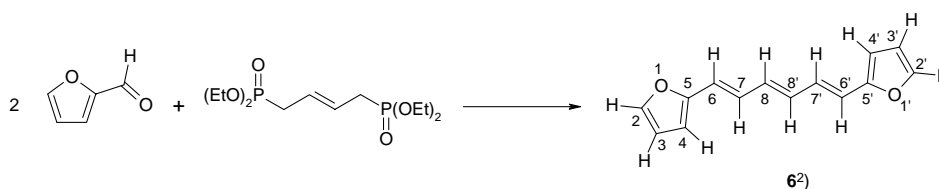
2. Ergebnisse. – 2.1. (1*E*,3*E*,5*E*)-1,6-Di(2-furyl)hexa-1,3,5-trien (**6**). In dieser Arbeit beschreiben wir Untersuchungen zur Kondensation von (1*E*,3*E*,5*E*)-1,6-Di(2-furyl)hexa-1,3,5-trien (**6**) mit Acetaldehyd. Die Synthese von **6** gelingt in 40% Ausbeute durch *Wittig–Horner*-Olefinierung von Furan-2-carbaldehyd mit (But-2-en-1,4-diyl)-bis[phosphonsäure]-tetraethylester [6] (EI-MS (70 eV): 212 (100%, *M*⁺) [7] (*Schema 2*). Die (*all-E*)-Konfiguration von **6** wird durch ¹H-NMR-Untersuchungen belegt. Ein Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums höherer Ordnung von **6** (*Fig. 1*) mit dem Aufspaltungsmuster der Methin-Protonen von (2*E*,4*E*,6*E*)-Octa-2,4,6-triendial [2b] erlaubt aber eine erste Zuordnung der Methin-Protonen zur (*all-E*)-Konfiguration.

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

Schema 1



Schema 2



Den direkten Beweis für die Struktur von **6** liefert das $^1\text{H-NMR-NOE-Differenzspektrum}$. Beim Einstrahlen in das Signal von $\text{H-C}(7^2)$ (6,72–6,82 ppm) zeigen alle “auf der gleichen Seite” der Hexa-1,3,5-trien-Einheit liegenden Protonen ($\text{H-C}(4)$, $\text{H-C}(7)$, $\text{H-C}(8')$, $\text{H-C}(6'^2)$) einen entsprechenden Intensitätszuwachs.

2.2. Kondensation von 6 mit Acetaldehyd. Die analog der Herstellung der Kondensationsprodukte **1–5** durchgeführte Umsetzung von **6** mit Acetaldehyd in $\text{HClO}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ bei 0° und anschliessend 18 h bei 20° liefert einen schwarzen, unlöslichen, bis 360° nicht schmelzenden Feststoff, bei dem es sich vermutlich um Polymerisationsprodukte handelt. Die entsprechende Umsetzung in Gegenwart von LiClO_4 sowie der Austausch von EtOH durch Tetrahydrofuran (THF) (mit $\text{LiClO}_4/\text{HClO}_4$) führen zum gleichen Ergebnis.

M. und *F. Castrette* [2b] hatten gezeigt, dass die Ausbeute an Cyclocondensationsprodukten von Furan mit Aceton zu **1** ($R^1, R^2 = \text{Me}$) durch LiClO_4 , $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ oder $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ erheblich gesteigert werden kann. Nachdem die Kondensation von **6** mit Acetaldehyd in Gegenwart von LiClO_4 (Ionenradien $\text{Li}_4^+ = 59 \text{ pm}$, $\text{Li}_6^+ = 76 \text{ pm}$) ebenfalls zu polymerem Material führt, untersuchten wir die Umsetzung

²) Willkürliche Numerierung.

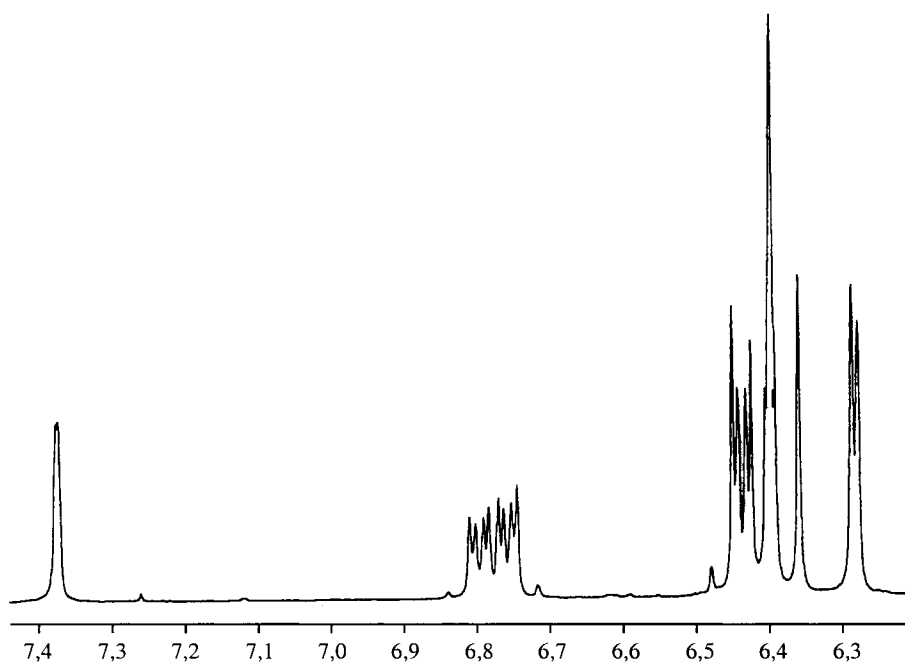


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **6**

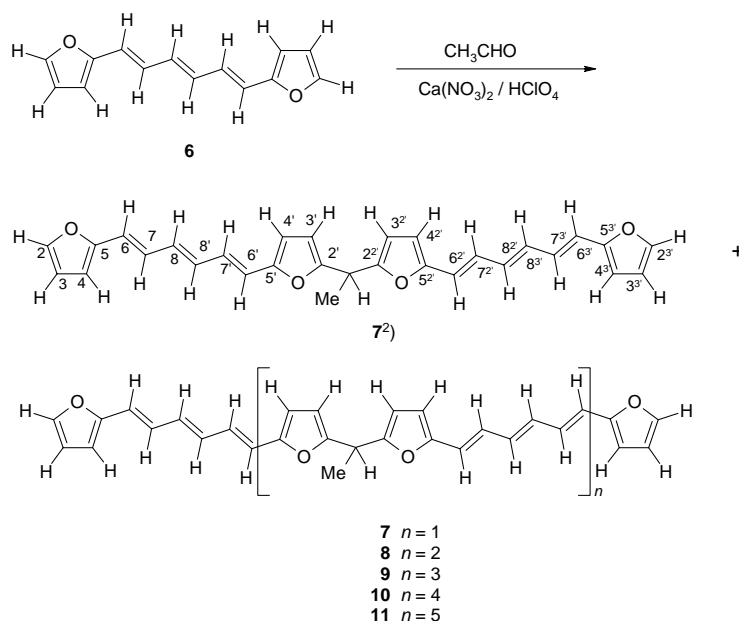
in Gegenwart von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – mit einem gegenüber Li^+ deutlich grösseren Ionenradius des Calciums ($\text{Ca}_6^{2+} = 100 \text{ pm}$, $\text{Ca}_8^{2+} = 112 \text{ pm}$) – als Katalysator bzw. Templat. Das Difurylhexatrien **6** wird mit Acetaldehyd und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{HClO}_4$ in THF zunächst 2 h bei 0° , anschliessend 40 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Man giesst auf Eiswasser und extrahiert mit CH_2Cl_2 . Durch mehrmalige Chromatographie (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Petrolether ($40-60^\circ$)) kann die komplexe Reaktionsmischung getrennt werden. Durch Umkristallisation der Produkte aus CH_2Cl_2 /Petrolether ($40-60^\circ$) erhält man fünf ockerfarbene bis dunkelbraune, mikrokristalline Verbindungen **7–11**, deren Massenspektren belegen, dass hier die Kondensationsprodukte von 2–6 Hexatrien-Einheiten **6** mit 1–5 Einheiten Acetaldehyd vorliegen (*Schema 3*).

Die Struktur der Kondensationsprodukte kann durch $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen relativ zuverlässig bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird zunächst das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ‘Dimeren’ **7** (s. *Fig. 2*) mit dem des Hexa-1,3,5-triens **6** (*Fig. 1*) verglichen. Die in Anlehnung an das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** erfolgte Auswertung (s. *Exper. Teil*) belegt, dass in **7** das 2,2'-Ethyldienbis[5-[(*all-E*)-6-(furan-2-yl)hexa-1,3,5-trienyl]furan] vorliegt (*Schema 3*).

Fig. 3 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ‘Trimeren’ **8** aus 3 equiv. **6** und 2 equiv. Acetaldehyd. Eine genaue Auswertung ist wegen der höheren Ordnung des Spektrums und des Vorliegens eines Diastereoisomerenmischens nicht möglich; die Zuordnung (s. *Exper. Teil*) erfolgt partiell durch Vergleich mit den $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **6** und **7**.

Die Spektren des ‘Tetrameren’ **9**, des ‘Pentameren’ **10** und des ‘Hexameren’ **11** sind nur noch partiell interpretierbar, sie werden im *Exper. Teil* beschrieben.

Schema 3

Tabelle 1. Ausbeute, Schmp. und Massenspektren der Produkte **7–11**

Ausbeute [%]	Schmp. [°] ^{a)} (Zers.)	FD-MS [m/z (Int.)]	Eigenschaften
7 18	151–153	450 (100, M^+), 435 (21, $M^+ - \text{CH}_3$), 339 (49, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2^+$), 225 (18, M^{2+}) ^{b)}	ockerfarbenes, mikrokrist. Pulver
8 15	163–166	688,5 (100, M^+), 344 (18, M^{2+})	hellbraunes, mikrokrist. Pulver
9 10	172–177	(926,4 (100, M^+), 463 (60, M^{2+}), 308 (17, M^{3+}))	braungrünes, mikrokrist. Pulver
10 13	191–198	1164 (100, M^+), 582,3 (60, M^{2+}), 388 (10, M^{3+})	braunes Pulver
11 9	218–227	1402 (100, M^+)	dunkelbraunes Pulver

^{a)} Der mit wachsender Molekülgrösse von **7–11** grösser werdende Schmelzbereich ist wahrscheinlich auf eine zunehmende Zahl von Isomeren zurückzuführen. ^{b)} EI-MS (70 eV).

2.3. Cyclokondensation des Hexatriens **6** mit Acetaldehyd: Tetrahydro-tetramethyl-octaepoxy[60]porphyrin(6.1.6.1.6.1) **12**. Die Chromatographie (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Petrolether (40–60°)) der Kondensationsprodukte des Hexatriens **6** mit Acetaldehyd liefert zwischen dem linearen ‘Tetrameren’ **9** und dem ‘Pentameren’ **10** ein schwachgrünes, kristallines Pulver, bei dem es sich nach den analytischen und spektroskopischen Daten um das 60-gliedrige, cyclische ‘Tetramere’ **12** aus 4 equiv. **6** und 4 equiv. Acetaldehyd handelt (Ausbeute 10%; FD-MS: 952 (100%, M^+), 476 (17%, M^{2+})) (Schema 4). Das UV/VIS Spektrum (CH_2Cl_2 ; λ_{max} 367 (167000, sh), 387 (188000), 414 (172700) nm) ist gegenüber dem des (1*E*,3*E*,5*E*)-1,6-Di(2-furyl)hexa-

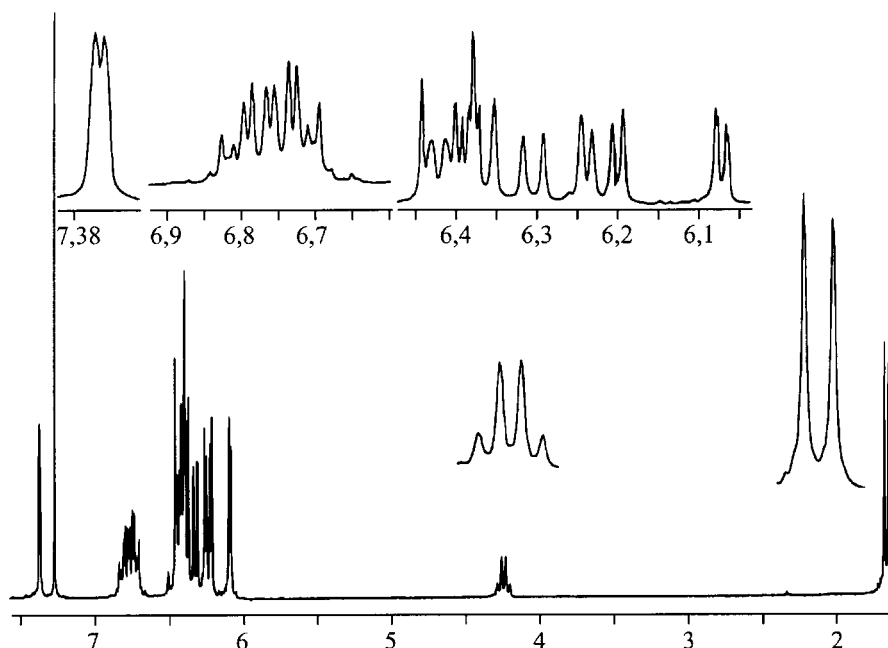


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **7**

1,3,5-triens **6** (λ_{max} 369 (79000) nm) nur geringfügig bathochrom verschoben, die molare Extinktion ist aber mehr als doppelt so gross.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12** weist nur fünf Multipletts auf, die aber ein relativ komplexes Aufspaltungsmuster besitzen (Fig. 4), so dass eindeutige Struktur- und Symmetriezuordnungen nicht ohne weiteres möglich sind. Die Interpretation des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums erfolgt unter Heranziehung von $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$ -, $^1\text{H}, ^{13}\text{C-COSY}$ -, NOESY- und NOE-NMR-Experimenten. Die Komplexität der Signale und die Grösse des Ringes lassen annehmen, dass mehrere relativ spannungsfreie Konformationen möglich sind. So konnten *Sessler et al.* [8] zeigen, dass in dem aus 10 Pyrrol-Ringen aufgebauten 44-gliedrigen Turcasarin im Kristall zwei gegeneinander verdrehte enantiomere Konformationen vorliegen, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aber zwischen -50 und $+50^\circ$ praktisch keine Temperaturabhängigkeit aufweisen. Die mit **12** angestellten $^1\text{H-NMR}$ -Hoch- und Tieftemperaturmessungen im Bereich von -80 bis $+140^\circ$ zeigen ebenfalls nahezu keine Veränderungen des Spektrums, was auf eine erhebliche konformationelle Stabilität des Ringsystems schliessen lässt.

Das Tetrahydro-tetramethyl-octaepoxy[60]annulen(6.1.6.1.6.1.6.1) **12** besitzt vier identische stereogene Zentren; Fig. 5 zeigt schematisch die vier möglichen Stereoisomeren.

Fig. 6 zeigt einen Ausschnitt aus dem COSY-90 von **12**. Die Korrelationspeaks zwischen den d der α -Methin-Protonen ($\text{H-C}(5,10,20,25,35,40,50,55)^2$) bei 6,15 ppm und den d der β -Methin-Protonen ($\text{H-C}(6,9,21,24,36,39,51,54)$) bei 6,90–6,96 ppm sind deutlich sichtbar, ebenso die Korrelationspeaks zwischen den Signalen der γ -Methin-Protonen ($\text{H-C}(7,8,22,23,37,38,52,53)$) bei 6,22–6,24 ppm und denen der β -Methin-

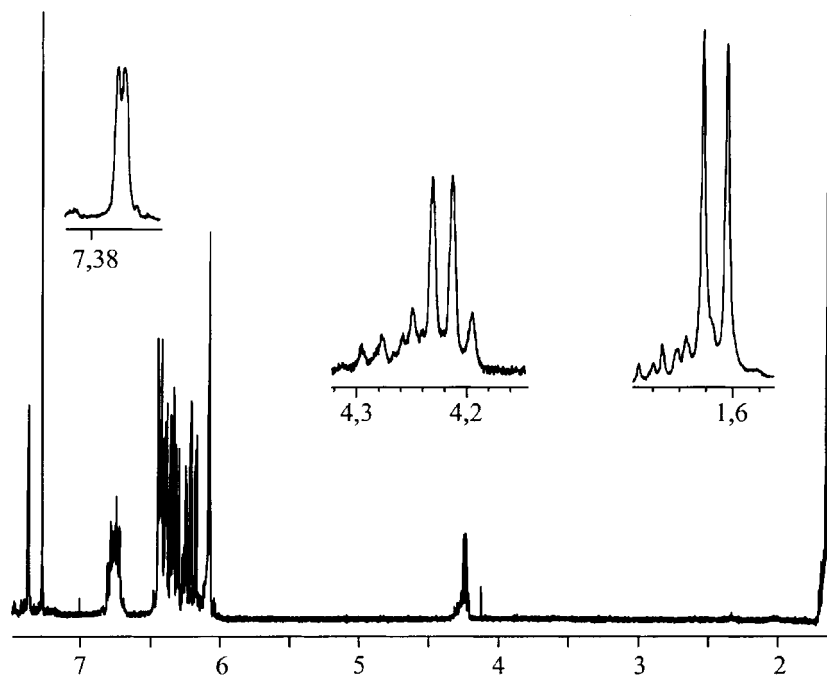
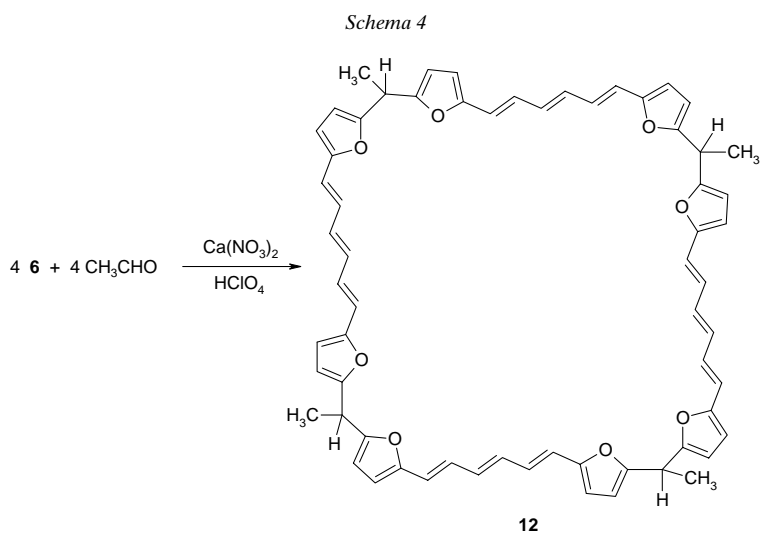
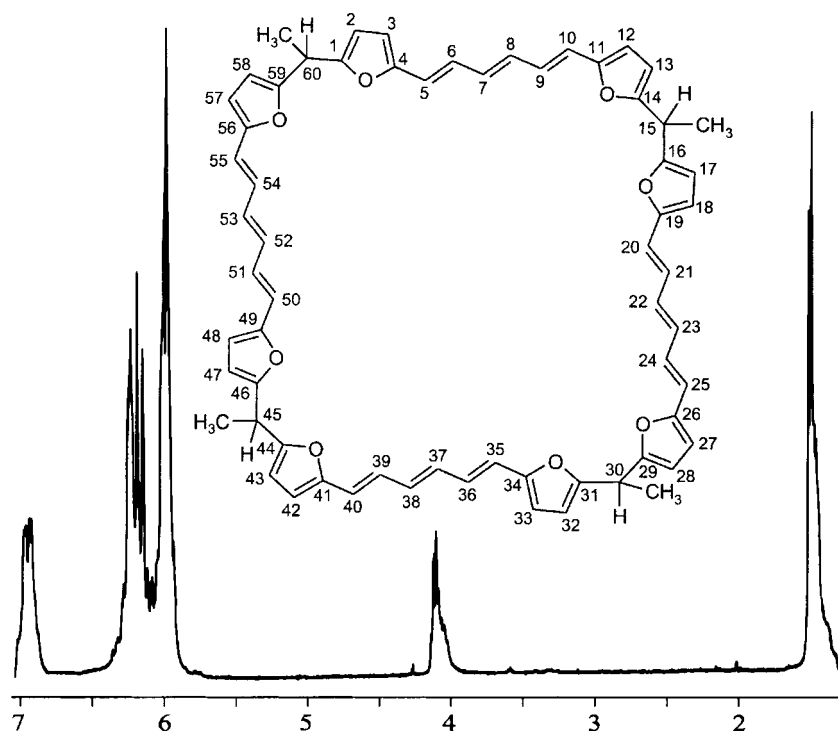
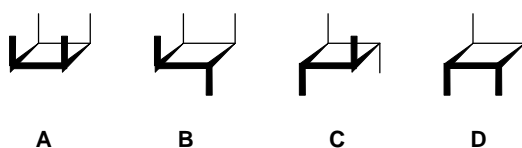


Fig. 3. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von **8**



Protonen²). Überdies erkennt man einen Korrelationspeak zwischen den Signalen der Me-Protonen (1,42–1,48 ppm) und denen der Methylen-Protonen (4,01–4,12 ppm), einen schwachen Korrelationspeak zwischen den Signalen der Furan-Protonen (5,96, 5,99 ppm) und denen der Methylen-Protonen und starke Korrelationspeaks zwischen den Furan-Signalen untereinander.

Fig. 4. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **12**Fig. 5. Schematische Darstellung der vier möglichen Stereoisomeren **A–D** von **12**

Die Feststellung der (*all-E*)-Konfiguration in den 1,3,5-Hexatrien-1,6-diyl-Teilen von **12** basiert auf einem ^1H -NMR-NOE- und NOESY-Experiment und der Kopplungskonstante des *d* der α -Methin-Protonen von 15,3 Hz. Im NOE-Experiment wird in das *m* der β -Methin-Protonen bei 6,90–6,96 eingestrahlt. Man beobachtet einen Intensitätszuwachs des Signals der γ -Methin-Protonen bei 6,22–6,24 ppm sowie einen geringen Intensitätszuwachs für die Linie bei tieferem Feld (6,17 ppm) des *d* der α -Methin-Protonen, der auf die räumliche Nähe der jeweils auf der gleichen Seite stehenden Protonen $\text{H}-\text{C}(\beta)/\text{H}-\text{C}(\alpha')$ und $\text{H}-\text{C}(\alpha)/\text{H}-\text{C}(\beta')$ zurückzuführen ist (Fig. 7). Im NOESY (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$, phasensensitiv mit *syma*) treten starke Korrelationspeaks zwischen den Signalen der γ -Protonen und denen der α - und β -Protonen auf. Zusätzlich wird eine schwache Korrelation zwischen dem Signal der β -Protonen und den bei tieferem Feld liegenden *d* der α -Protonen beobachtet. Diese Beobachtungen bestätigen die (*all-E*)-Konfigurationen in **12**. Starke Korrelationen treten ferner auf zwischen dem *d* für die Furan-Protonen bei 5,96 ppm und den Signalen für die Me-Protonen sowie den Signalen der Methylen-Protonen bei 4,01–4,12 ppm. Diese Befunde bestätigen die für die Furan-Protonen getroffene Zuordnung.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind keine Unterschiede der Signale für die Diastereoisomeren zu beobachten, es treten nur neun Signale für neun unterschiedliche C-Atome auf (s. *Exper. Teil*). Die geringe Zahl von Signalen

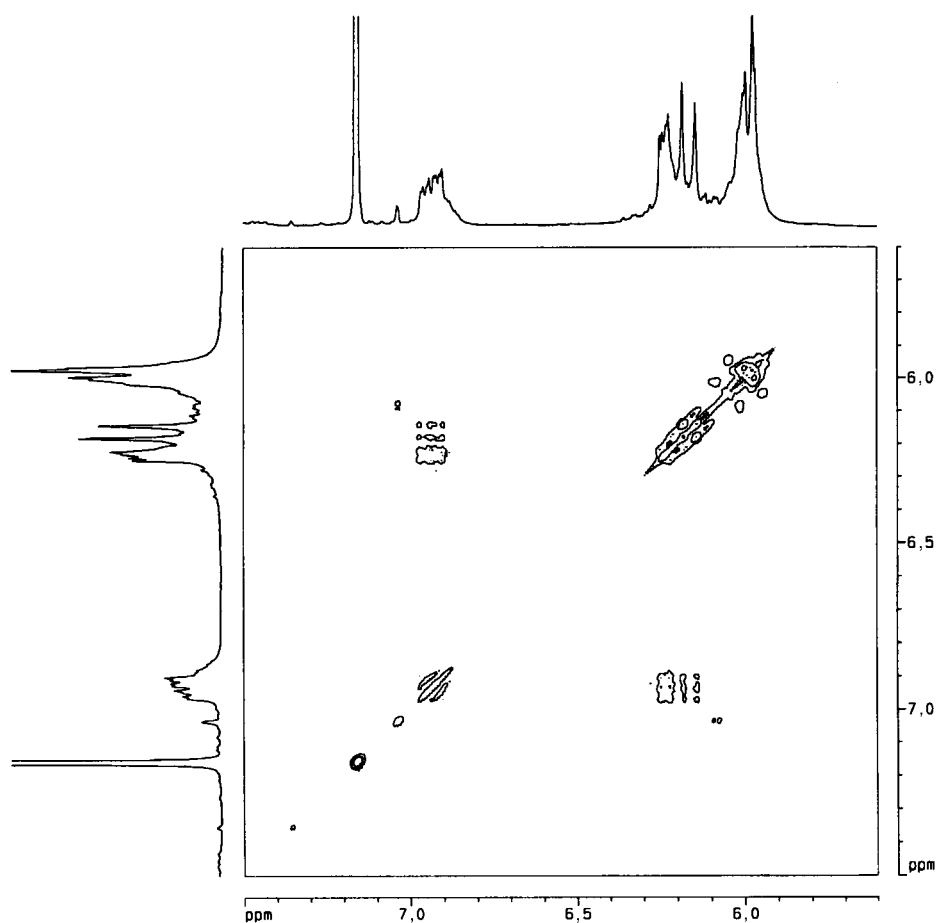


Fig. 6. Ausschnitt aus dem COSY-90 (400 MHz, C₆D₆, SiMe₄) von **12**

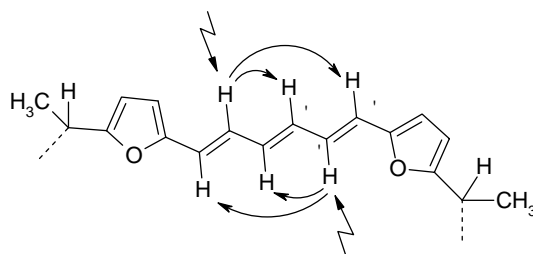


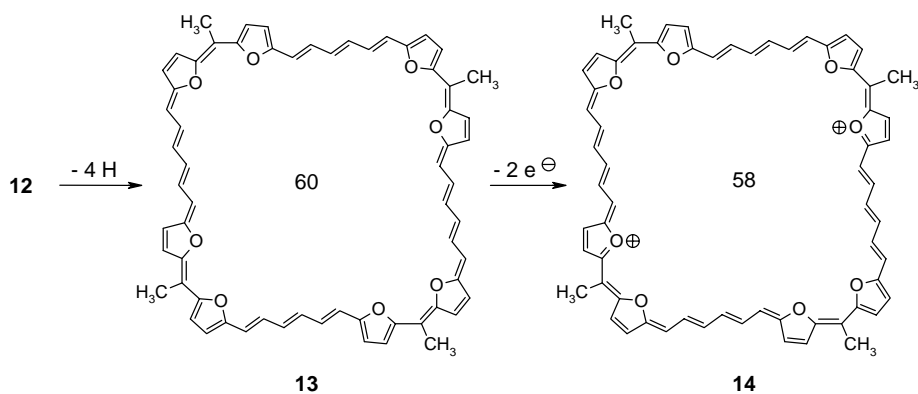
Fig. 7. NOE-Experiment von **12**

legt eine C₄-Symmetrie des Makrocyclus nahe, ein Befund, der mit den Ergebnissen der ¹H-NMR-Spektren übereinstimmt. Im ¹³C-Dept-135-Experiment treten die Signale der quartären Furan-C(α)-Atome bei 153,10 und 156,56 ppm nicht mehr auf, und das Solvenssignal bei 127,8–128,2 ppm verschwindet fast völlig, so dass das Signal des Furan-C(β) bei 127,89 ppm sichtbar wird. Die Zuordnung der Signale des ¹³C-NMR-Spektrums

erfolgt durch ein ^{13}C , ^1H -COSY-Experiment. Das 2-dimensionale Spektrum zeigt deutliche Korrelationspeaks in allen erwarteten Bereichen.

2.4. Untersuchungen zur Dehydrierung von **12** zu Tetramethyl-octaepoxy[60]annulen(6.1.6.1.6.1.6.1) **13** bzw. zur Oxidation zum Tetramethyl-octaoxa[58]porphyrin-Dikation **14**. Im Folgenden wurde versucht, die Tetrahydro-Verbindung **12** zu dehydrieren. Bei einem nach den spektroskopischen Daten anzunehmenden planaren Bau sollte das zu erwartende [60]Annulen antiaromatischen, paratropen Charakter besitzen. Die Dehydrierung von 8,19-Dihydro-8,19-dimethyltetraepoxy[22]-annulen(2.1.2.1) zum Tetraoxa[22]porphyrin(2.1.2.1) gelang mit Trityl-tetrafluorborat [9], 4,5-Dihydro-tetraepoxy[32]annulen(6.2.6.2) konnte mit *p*-Chloranil (= Tetrachloro-1,4-benzochinon) [7] (s. auch [10]) zum Tetraepoxy[32]annulen(6.2.6.2) dehydriert werden. Bei der Umsetzung der schwach gelben Lösung von **12** in abs. CH_2Cl_2 mit Trityl-tetrafluorborat bei 0° färbt sich die Lösung sofort tiefblaugrün und schliesslich schwarzgrün. Nach 30 min bei 0° und anschliessend 4 h bei Raumtemperatur wird eingedampft und die Lösung des schwarzen Rückstands in wenig Nitromethan an Kieselgel mit Nitromethan chromatographiert. Nach dem Abdestillieren des Solvens wird ein schwarzer Feststoff erhalten, Schmp. $> 320^\circ$, dessen spektroskopische Daten (^1H -NMR, MS, UV/VIS) keine schlüssigen Hinweise auf die Bildung von **13** erlauben (Schema 5).

Schema 5



Die Umsetzung von **12** mit *p*-Chloranil in Benzol (30 min, Raumtemp., 2,5 h in der Siedehitze) liefert ebenfalls einen schwarzen Feststoff, Schmp. $> 320^\circ$, dessen spektroskopische Untersuchungen ebenfalls keine einwandfreien Schlüsse auf die Bildung von **13** zulassen.

Nachdem die Dehydrierung keine eindeutigen Ergebnisse brachte, wurde die direkte Oxidation von **12** zum Dikation **14** untersucht. Das gebräuchlichste Reagens zur Oxidation von Tetraepoxyannulenen unter Bildung der Tetraepoxyannulendikationen ist DDQ (= 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon = 4,5-Dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dien-1,2-dicarbonitril) [3][11]. Bei der Umsetzung der Lösung von **12** in CH_2Cl_2 bei 0° mit einer Lösung von DDQ in CH_2Cl_2 bildet sich augenblicklich ein schwarzer Niederschlag, Schmp. $> 320^\circ$ (Zers.), der in allen gängigen Solventien

unlöslich ist. Die Oxidation von **12** mit FeCl_3 [12] bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 führt zum gleichen Ergebnis.

Ein weiteres Oxidans ist elementares Brom, mit dem z.B. die Oxidation von Tetraepoxy[24]annulen(2.2.2.2) zum Tetraepoxy[22]annulen(2.2.2.2)-dibromid gelingt [13]. Bei der Umsetzung von **12** in abs. CH_2Cl_2 bei 0° mit einer eingestellten Lösung von Br_2 in CH_2Cl_2 (**12**/ Br_2 1:3) fällt nach kurzer Zeit wiederum ein schwarzer Feststoff aus, Schmp. $>320^\circ$, der mit CH_2Cl_2 und Aceton gewaschen wird. Das Produkt ist ebenfalls in allen gängigen Solventien unlöslich, in CF_3COOH löst es sich geringfügig mit blaugrüner Farbe. Die geringe Zahl der Absorptionssignale im IR-Spektrum (KBr) deutet auf ein symmetrisches System ($3120w$ (arom. C–H), $2970w$, $2930w$ (aliph. C–H), $1100m$, $1020m$ (br., C–O–C), $960w$ (olef. C–H disubst. *trans*), $795w$ (olef. C–H disubst.) cm^{-1}). Fig. 8 zeigt das UV/VIS/NIR-Spektrum in CF_3COOH . Die Doppelbande bei 710 und 760 nm könnte den für Porphyrine typischen *Soret*-Banden, die Banden bei ca. 1400 und bei 1900 nm den für aromatische Porphyrine typischen *Q*-Banden entsprechen. In Tab. 2 sind zum Vergleich die UV/VIS/NIR-Daten der bislang bekannten, stark aufgeweiteten Tetraepoxyannulen-dikationen aufgelistet.

Der Nachweis, dass im Brom-Oxidationsprodukt von **12** tatsächlich das Tetramethyl-tetraepoxy[58]annulen(6.1.6.1.6.1.6.1)-dikation **14** vorliegt, bedarf weiterer Untersuchungen. Die Schwerlöslichkeit von **14** erlaubt allerdings keine weiteren spektroskopischen Untersuchungen. Der Aufbau von **12** aus Difurylhexatrienen mit Alkyl-substituierten Furanen sollte zu einer Verbesserung der Löslichkeit führen, die weitere Untersuchungen zur Struktur ermöglicht.

3. Schlussfolgerung. – Die stäbchenförmige *all-trans*-Struktur von (1*E*,3*E*,5*E*)-1,6-Di(2-furyl)hexa-1,3,5-trien **6** bewirkt, dass sich bei der $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{HClO}_4$ -katalysierten

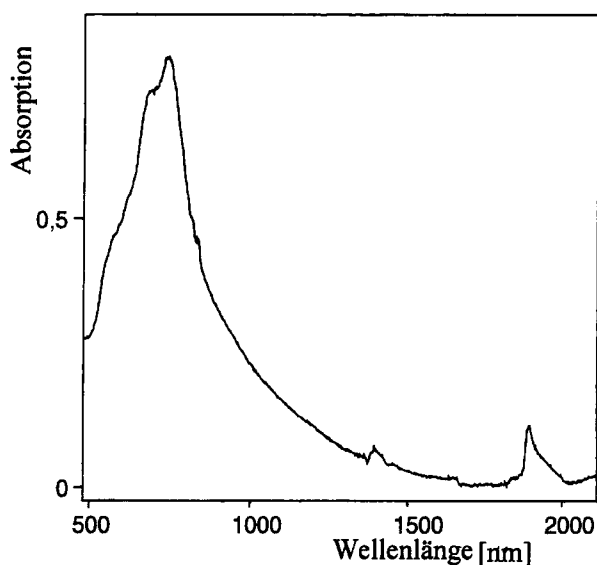


Fig. 8. UV/VIS/NIR-Spektrum des Oxidationsproduktes **14** von **12** mit Brom in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$. λ_{max} 710, 760, 1405, 1900 nm.

Tabelle 2. UV/VIS/NIR-Daten von Tetraepoxyannulen-dikationen

	Soret-Banden λ_{\max} [nm] (ϵ)	Mittelwert λ_{\max} [nm]	Q-Banden λ_{\max} [nm] (ϵ)	Mittelwert λ_{\max} [nm]
Tetraepoxy[34]annulen(6.4.6.4)-dikation [13]	598 (350100), 626 (327200)	612	1091 (70800), 1152 (63200)	1120
Tetraepoxy[30]annulen(4.4.4.4)-dikation [14]	541 (306500), 577 (228700)	559	979 (68400), 1001 (56200)	1000
Tetraepoxy[26]annulen(4.2.4.2)-dikation [15]	499 (325600)	499	830 (43400), 880 (73000)	855
14^{a)}	710, 760	735	1405, 1900	1653

^{a)} Die ϵ -Werte sind nicht bestimmbar.

Kondensation mit Acetaldehyd bevorzugt die linearen ‘Oligomeren’ **7–11** aus 2–6 equiv. **6** und 1–5 equiv. Acetaldehyd bilden.

Die lineare Struktur von **6** erlaubt Cyclokondensationen aus Ringspannungsgründen nur zum 60-gliedrigen ‘Tetrameren’ **12** (4 equiv. **6** + 4 equiv. MeCHO), kleinere Ringe werden nicht toleriert. Die weitgehend planare Struktur von **12** wird durch spektroskopische Untersuchungen belegt. Die Bildung von **12** steht grundsätzlich in Analogie zur Tetramerisierung von Furan mit aliphatischen Aldehyden und Ketonen zu den entsprechenden Tetrahydro-tetraepoxy[18]annulenen(1.1.1.1) **1** und **2**.

Entsprechend führt die von Sessler und Mitarbeitern [16] erstmals beschriebene oxidative Kupplung von α,α' -unsubstituierten Bipyrrrolen mit FeCl₃ zu den ‘tetrameren’ Cyclo[8]pyrrolen.

Die dehydrierende Oxidation von **12** mit DDQ, FeCl₃ bzw. Br₂ führt zu schwarzen, in allen gängigen Solventien praktisch unlöslichen Niederschlägen, die spektroskopisch nicht charakterisiert werden können. Vom Produkt der Oxidation von **12** mit Br₂ wird in CF₃COOH ein UV/VIS/NIR-Spektrum erhalten, dessen Absorptionsmaxima (λ_{\max} 710, 760, 1405, 1900 nm) für die Bildung des Tetramethyl-octaepoxy[60]annulen(6.1.6.1.6.1.6.1)-dikations sprechen.

Experimenteller Teil

Allgemeines. IR-Spektren: Beckmann Acculab I; in cm⁻¹. UV/VIS-Spektren: Hitachi U-2000; λ_{\max} (ϵ) in nm. NMR-Spektren: Bruker ARX-400-Spektrometer (¹H: 400,13 MHz; ¹³C: 100,61 MHz) bzw. Bruker WM-250-Spektrometer (¹H: 250,13 MHz); δ in ppm bzgl. SiMe₄ (=0 ppm), J in Hz. MS: Spektrometer Finnigan MAT 311A und 112S (EI) bzw. Finnigan MAT-95 (FAB, FD); m/z (rel. Int. %).

(1E,3E,5E)-1,6-Di(2-furyl)hexa-1,3,5-trien (=2,2'-[(1E,3E,5E)-Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl]bis[furan]; **6**). Unter N₂ werden zu einer Suspension von 403,4 g (360 mmol) K^tBuO in 200 ml abs. Toluol bei 60° innerhalb von 1 h die Lsg. von 19,2 g (60,0 mmol) (But-2-en-1,4-diyl)-bis[phosphonsäure]-tetraethylester und 13,5 g (140 mmol) frisch destillierter Furan-2-carbaldehyd in 200 ml abs. Toluol zugetropft. Nach 5 h Erhitzen unter Rückfluss wird auf 600 ml H₂O gegossen und mit 2N HCl neutralisiert. Man extrahiert mit Toluol (2 × 150 ml) und Et₂O (150 ml). Die vereinigte org. Phase wird mit H₂O (2 × 250 ml) gewaschen, getrocknet und eingedampft und der feste Rückstand (9,46 g) aus Nitromethan umkristallisiert: 5,05 g (40%) **6**. Ockerfarbenedes kristallines Pulver. Schmp. 145–147°. UV (Et₂O): 269 (21200), 351 (48800), 369 (79400), 390 (76700). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,36 (*d*, ³ J = 1,7, 2 H, H–C(2,2')), 6,39 (*dd*, ³ J = 1,6, 3,4, 2 H, H–C(3,3')), 6,27 (*d*, ³ J = 3,4, 2 H, H–C(4,4')), 6,38 (*d*, ³ J = 15,5, 2 H, H–C(6,6')), 6,78 (*ddd*, ³ J = 15,5, 6,5, ⁴ J = 3,2, 2 H, H–C(7,7')), 6,44 (*dd*, ³ J = 6,5, ⁴ J = 3,0, 2 H, H–C(8,8')). Anal. ber. für C₁₄H₁₂O₂ (212,2): C 79,24, H 5,65; gef.: C 79,00, H 5,64.

Umsetzung von **6** mit Acetaldehyd und Ca(NO₃)₂/HClO₄ in THF: ‘Oligomere’ Kondensationsprodukte **7–11**. Bei 0° wird unter N₂ und unter Luftausschluss zu einer Lsg. von 1,26 g (6,00 mmol) **6** und 9,40 g Ca(NO₃)₂ in

45 ml THF und 1,20 ml Perchlorsäure eine Lsg. von 0,78 g (12,0 mmol) Acetaldehyd in 6 ml THF langsam zugetropft und 30 min bei 0° gerührt; dann lässt man 40 h bei RT. stehen. Das Gemisch wird auf 150 ml H₂O gegossen, mit ges. NaHCO₃-Lsg. neutralisiert und 4 × mit insgesamt 600 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit H₂O (300 ml) gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Aus dem braungrünen, teerartigen Rückstand (1,70 g) werden nach 6-maliger Chromatographie (Kieselgel, CH₂Cl₂/Petrolether (40–60°) 1:1, dann 5 × CH₂Cl₂/Petrolether 1:3) die 'oligomeren' Kondensationsprodukte **7–11** und das cyclische 'Tetramere' **12** (nach **9**) erhalten (**7** läuft jeweils am schnellsten, **11** am langsamsten).

2,2'-Ethylidenbis[5-(all-E)-6-(furan-2-yl)hexa-1,3,5-trienyl]furan (**7**): Ausbeute 250 mg (18%). Ockerfarbenes, kristallines Pulver. Schmp. 151–153°. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,64 (*d*, ³*J* = 7,2, 3 H, Me); 4,22 (*q*, ³*J* = 7,2, 1 H, MeCH); 6,08 (*dd*, ³*J* = 3,2, ⁴*J* = 0,8, 2 H, H–C(3',3'')); 6,20 (*d*, ³*J* = 3,2, 2 H, H–C(4',4'')); 6,24 (*d*, ³*J* = 3,2, 2 H, H–C(4,4'')); 6,32, 6,35 (*2d*, ³*J* = 15,4, 4 H, H–C(6,6',6'',6''')); 7,36 (*d*, ³*J* = 1,6, 2 H, H–C(2,2'')); 6,38 (*dd*, ³*J* = 3,2, ³*J* = 1,6, 2 H, H–C(3,3'')); 6,40–6,44 (*m*, 4 H, H–C(8,8',2'',8''')); 6,69–6,81 (*m*, 4 H, H–C(7,7',7'',7''')); die Signale bei 6,20, 6,24, 6,32 und 6,35 sind nicht genau zuzuordnen, sie können untereinander vertauscht werden. Anal. ber. für C₃₀H₂₈O₄ (452,5): C 79,60, H 6,24; gef.: C 79,94, H 6,64.

2,2'-[all-E)-Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl]bis[5-[1-[5-(all-E)-6-(furan-2-yl)hexa-1,3,5-trienyl]furan-2-yl]ethyl]furan (**8**): Ausbeute 216 mg (15%). Hellbraunes, kristallines Pulver. Schmp. 163–166°. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,63 (*d*, ³*J* = 7,2, 6 H, Me); 4,22 (*q*, ³*J* = 7,2, 2 H, MeCH); 6,06–6,07 (*3d*, ³*J* = 3,2, 4 H, Fur); 6,16, 6,20, 6,23 (*3d*, ³*J* = 3,3, 6 H, Fur); 6,28–6,37 (*3d*, ³*J* = 15,4, 6 H, H–C(6,6',6'',6''',6'',6''')); 6,38 (*dd*, ³*J* = 3,3, ⁴*J* = 1,8, 2 H, H–C(3,3'')); 6,41–6,44 (*m*, 6 H, H–C(8,8',8'',8''',8'',8''')); 6,71–6,80 (*m*, 6 H, H–C(7,7',7'',7''',7'',7''')); 7,38 (*d*, ³*J* = 1,6, 2 H, H–C(2,2'')). Anal. ber. für C₄₆H₄₀O₆ (688,8): C 80,21, H 5,85; gef.: C 80,56, H 6,22.

2,2'-Ethylidenbis[5-(all-E)-6-[5-[1-[5-(all-E)-6-(furan-2-yl)hexa-1,3,5-trienyl]furan-2-yl]ethyl]furan-2-yl]hexa-1,3,5-trienyl]furan (**9**): Ausbeute 144 mg (10%). Braungrünes, mikrokristallines Pulver. Schmp. 172–177° (Zers.). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 1,47 (*d*, ³*J* = 7,4, 9 H, Me); 4,10 (*q*, ³*J* = 7,1, 3 H, MeCH); 5,96–6,02, 6,05–6,30 (*2m*, 32 H, H–C(β)(Fur)), CH mit Ausnahme von β-Methin (H–C(7–7'')); 6,85–6,99 (*m*, 8 H, β-Methin); 7,03 (*s*, 2 H, H–C(α)(Fur)(H–C(2,2''))).

2,2'-[all-E)-Hexa-1,3,5-trien-1,6-diyl]bis[5-[1-[5-(all-E)-6-[5-[1-[5-(all-E)-6-(furan-2-yl)hexa-1,3,5-trienyl]furan-2-yl]ethyl]furan-2-yl]hexa-1,3,5-trienyl]furan-2-yl]ethyl]furan (**10**): Ausbeute 180 mg (13%). Braunes Pulver. Schmp. 191–198° (Zers.). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 1,63 (*d*, ³*J* = 7,1, 12 H, Me); 4,22 (*q*, ³*J* = 7,0, 4 H, MeCH); 6,05, 6,44 (*m*, 40 H, H–C(β)(Fur)), CH mit Ausnahme von β-Methin (H–C(7–7'')); 6,69–6,78 (*m*, 10 H, β-Methin); 7,35 (*s*, 2 H, H–C(α)(Fur), (H–C(2,2''))). Anal. ber. für C₇₈H₆₈O₁₀ (1165,32): C 80,39, H 5,88; gef.: C 81,00, H 6,22.

2,2'-Ethylidenbis[5-(all-E)-6-[5-[1-[5-(all-E)-6-[5-[1-[5-(all-E)-6-(furan-2-yl)hexa-1,3,5-trienyl]furan-2-yl]ethyl]furan-2-yl]hexa-1,3,5-trienyl]furan-2-yl]ethyl]furan-2-yl]hexa-1,3,5-trienyl]furan (**11**; C₉₄H₈₂O₁₂): Ausbeute 120 mg (9%). Dunkelbraunes Pulver. Schmp. 218–227° (Zers.). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 1,62 (*d*, ³*J* = 7,1, 15 H, Me); 4,20–4,26 (*m*, 5 H, MeCH); 6,05–6,43 (*m*, 48 H, H–C(β)(Fur)), CH mit Ausnahme von β-Methin H–C(7–7'')); 6,69–6,79 (*m*, 12 H, β-Methin); 7,35 (*s*, 2 H, H–C(α)(Fur) (H–C(2,2''))).

12,27,42,57-Tetrahydro-12,27,42,57-tetramethyl-octaepoxy[60]annulen(6.1.6.1.6.1) (= 2,17,32,47-Tetramethyl-61,62,63,64,65,66,67,68-octaaxanona[56.2.1.1^{3,6}.1^{13,16}.1^{18,21}.1^{28,31}.1^{33,36}.1^{43,46}.1^{48,51}]octahexaconta-3,5,7,9,11,13,15,18,20,22,24,26,28,30,33,35,37,39,41,43,45,48,50,52,54,56,58,60-octacosan; **12): Ausbeute 130 mg (10%). Lindgrünes, kristallines Pulver. Schmp. 171–173° (Zers.). ¹³C-NMR (100,6 MHz, C₆D₆): 17,99 (Me); 33,95 (C(15,30,45,60)); 107,95, 109,95 (C(α)(Fur): C(1,4,11,14,16,19,26,29,31,34,41,44,46,49,56,59)); 120,19 (C(α): C(5,10,20,25,35,40,50,55)); 127,89 (C(β): C(6,9,21,24,36,39,51,54)); 133,49 (C(γ): C(7,8,22,23,37,38,52,53)); 153,10, 156,56 (C(β)(Fur): C(2,3,12,13,17,18,27,28,32,33,42,43,47,48,57,58)). Anal. ber. für C₆₄H₅₆O₈ (953,0): C 80,65, H 5,92; gef.: C 81,08, H 6,22.**

Oxidation von 12 mit Br₂. Eine Lsg. von 42,0 mg (0,25 mmol) **12** in 25 ml abs. CH₂Cl₂ wird bei 0° mit 135 mg (0,75 mmol) Br₂ in 10 ml abs. CH₂Cl₂ (7,50 ml einer frisch hergestellten Lsg. von 4,50 g (1,40 ml) Br₂ in 250 ml CH₂Cl₂) versetzt. Die Lsg. färbt sich augenblicklich dunkel, und es fällt ein schwarzer Feststoff aus, der nacheinander mit CH₂Cl₂ und Aceton gewaschen wird. Das erhaltene Produkt **14** (32,0 mg, Schmp. > 320°) löst sich in Spuren mit blau-grüner Farbe in CF₃COOH. Die Elementaranalyse zeigt, dass das Produkt noch stark verunreinigt ist. IR (KBr): 3120w (arom. C–H), 2970w, 2930w (aliph. C–H), 1100m, 1020m (br. C–O–C), 960w (olef. C–H disubst. *trans*), 795w (olef. C–H disubst.).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. G. Ackman, W. H. Broun, G. F. Wright, *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 1147.
- [2] a) A. G. S. Högberg, M. Weber, *Acta Chem. Scand., Sect. B* **1983**, *37*, 55; s. Lit. zit. in [1]; b) M. Chastrette, F. Chastrette, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 534; c) M. De Sousa Healy, A. J. Rest, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 149.
- [3] E. Vogel, J. Dörr, A. Herrmann, J. Lex, H. Schmickler, P. Walgenbach, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1667; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 1597.
- [4] W. H. Brown, H. Sawatzky, *Canad. J. Chem.* **1956**, *34*, 1147.
- [5] Y. Kobuke, K. Hanji, K. Horiguchi, M. Asada, Y. Nakayama, J. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7414; s. auch K. Schmiedel, Dissertation 1996, Universität Regensburg.
- [6] A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim. (J. Gen. Chem.)* **1949**, *19*, 1179.
- [7] G. Märkl, R. Ehrl, H. Sauer, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 59.
- [8] J. L. Sessler, T. Morishima, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1018; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 977.
- [9] G. Märkl, R. Ehrl, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 93; s. auch P. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1243.
- [10] P. P. Fu, R. G. Harvey, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 317.
- [11] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 143; G. Märkl, M. Hafner, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, M. Porsch, J. Daub, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1981; G. Märkl, J. Stiegler, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, St. Dove, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 14.
- [12] D. Tichou, G. Horowitz, F. Garnier, *Synth. Met.* **1990**, *39*, 125; *Synth. Met.* **1990**, *39*, 243.
- [13] G. Märkl, H. Sauer, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, G. Adolin, H. Nöth, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 121; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 115.
- [14] G. Märkl, J. Stiegler, P. Kreitmeier, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2022.
- [15] G. Märkl, J. Stiegler, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, St. Dove, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 14.
- [16] D. Seidel, V. Lynch, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1480; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1422.

Eingegangen am 3. August 2002