

Ein Beitrag zum Tetrathiaporphyrcen-Redoxsystem: Elektrochemische Reduktion eines 20 π -Cyclophans zum diatropen 22 π -Dianion

F. Ellinger¹, A. Gieren^{2,a}, Th. Hübner², J. Lex³, F. Luchesini^{4,b}, A. Merz^{1,*},
R. Neidlein⁴, und J. Salbeck¹

¹ Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg, D-8400 Regensburg,
Bundesrepublik Deutschland

² Max-Planck-Institut für Biochemie, D-8033 Martinsried, Bundesrepublik Deutschland

³ Institut für Organische Chemie, Universität Köln, D-5000 Köln, Bundesrepublik Deutschland

⁴ Pharmazeutisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg,
Bundesrepublik Deutschland

The Tetrathiaporphycene Redox System: Electrochemical Reduction of a 20 π Cyclophane to Its Diatropic 22 π Dianion

Summary. The reductive carbonyl coupling (McMurry reaction) of 5,5'-diformyl-2,2'-bithiophene affords the fourfold sulfur bridged [20]annulene **5** and its [30]annulene homologue **10** in 8 and 3% yields. Coupling of 5,5'-diformyl-2,2':5',2''-terthiophene produces structurally related macrocycles, albeit in very low yields. As shown by X-ray crystallographic investigation, the bridged annulenes **5** and **10** are non-planar cyclophanes exhibiting transannular electronic interaction. The sulfur bridged [20] annulene **5** constitutes the central molecule of the tetrathiaporphyrcene redox system encompassing the dicationic tetrathiaporphyrcene **3**, the annulene **5**, the 22 π dianion **8** and the two intermediate radical ion species. Compound **5** is reduced in one two-electron step giving the diatropic 22- π dianion **8** which is characterized by cyclovoltammetry, coulometry, spectroelectrochemistry and ¹H-NMR spectroscopy. By contrast, **5** fails to undergo oxidation with formation of the dicationic 18 π tetrathiaporphyrcene.

Keywords. McMurry reaction; ¹H-NMR; Crystal structure; Voltammetry; Coulometry; Spectroelectrochemistry.

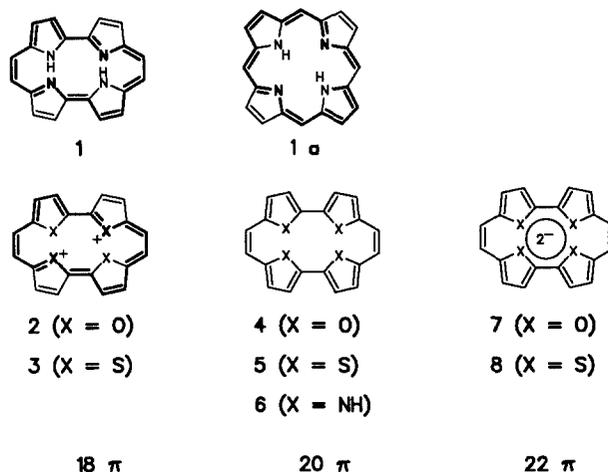
Einleitung

Mit dem Porphycen **1** wurde 1986 von Vogel et al. ein neuartiges Isomer des Porphyrins **1a** vorgestellt [1]. Sowohl **1** als auch **1a** sind als heteroverbrückte [18]Annulene anzusehen. In dem genannten Arbeitskreis gelang es außerdem, die

^a Jetzige Adresse: Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck, Österreich

^b Jetzige Adresse: Dipartimento di Chimica, Università della Calabria, I-87030 Arcavacata di Rende, Italia

dikationischen Sauerstoffanaloga zu **1** und **1a**, das Tetraoxaporphyrin [2] bzw. das Tetraoxaporphycen **2** [3] zu synthetisieren. Diese aromatischen Makroheterocyclen stellen ähnlich zu den in letzter Zeit bekannt gewordenen expandierten Porphyrinen von Franck [4] und Sessler [5] wichtige Strukturvarianten dar, da sie nicht nur eine ausbaufähige Chemie aufweisen, sondern auch praktische Anwendungen erwarten lassen. Inzwischen kennt man auch die Schwefel- und Selenanaloga des Porphyrins, doch steht die Synthese des dikationischen Tetrathiaporphycens **3** noch aus.



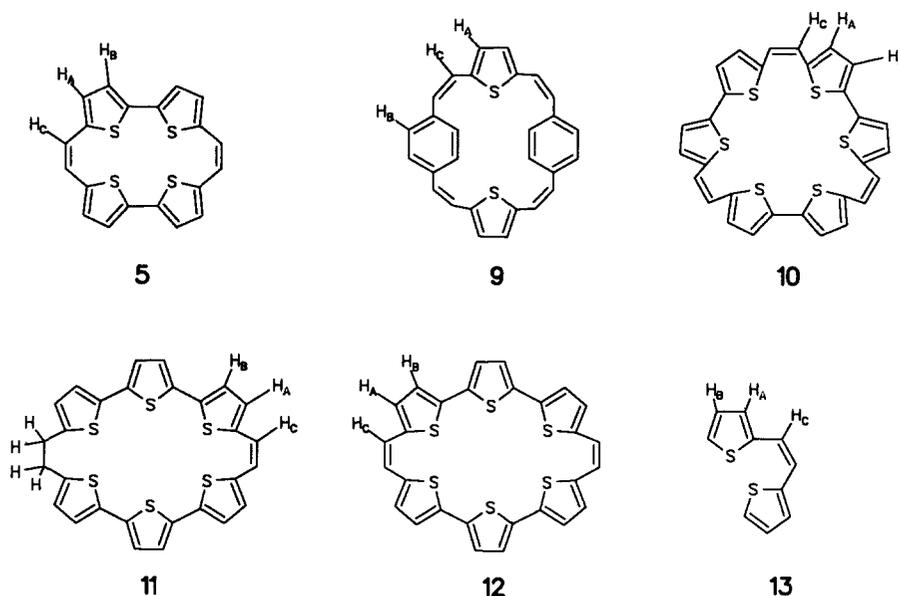
Ergebnisse und Diskussion

4 und **6** sind 2-Elektronen-Reduktionsprodukte der entsprechenden Porphycene. Sie werden durch reduktive cyclisierende Kupplung der entsprechenden heterocyclischen Dialdehyde nach McMurry erhalten. **6** wird bereits unter den Darstellungsbedingungen zu **1** dehydriert. Erst kürzlich wurde ein tetraalkylsubstituiertes, zu **6** analoges, unter Luftabschluß stabiles Dihydroporphycen isoliert [7]. Diese Verbindung erweist sich als ein nicht ebenes Pyrrolophan dien, dessen chemische Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur die lokale Aromatizität der Pyrrolringe anzeigen. Dagegen ist **4** ein erstaunlich stabiles, absolut planares, paratropes [20]Annulen mit dem entsprechenden Ringstromeffekt [3].

Die Schwefelverbindung **5**, über die hier berichtet wird [8], ist wie **6** ein Phandien, das jedoch der Oxidation zum Dikation **3** widersteht. Sie ist völlig licht- und luftstabil und ähnelt in ihren Eigenschaften bereits beschriebenen größeren thiophenhaltigen Cyclophanen, z. B. **9** [9].

Synthese, spektroskopische Eigenschaften, Strukturen

Gelbes **5** erhält man analog zu **6** und **4** durch die reduktive McMurry-Cyclisierung (TiCl_4 , Zn/Cu, abs. THF) [10] des 2,2'-Bithiophen-5,5'-dialdehyds in ca. 8% Ausbeute nach chromatographischer Aufarbeitung. Daneben isoliert man wechselnde Mengen des rotorangen, homologen Thiophenophantriens **10** und reichhaltig höhermolekulares Material. In sehr geringen Mengen entsteht noch ein Dihydroprodukt **10a**. Der homologe Dialdehyd des α -Terthiophens wird nach McMurry



mit sehr geringen Ausbeuten ($< 1\%$) zum hellgelben Dihydrocyclophan **11** umgesetzt. Interessanterweise erhält man dann in knapp 1% Ausbeute das nicht hydrierte, orange Phandien **12**, wenn das McMurry-Reagens aus $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$ generiert wird [11].

In den Rohprodukten aller Ansätze lassen sich mit FD-MS auch noch Cyclophane mit vier Bithiophen bzw. Terthiopheneinheiten nachweisen, sowie diverse Reduktionsprodukte der Aldehyde, z. B. Methylthiophene, und der Makrocyclen. Bei der Bildung der Phane mit den langgestreckten Terthiophenleinheiten zeigt sich die Grenze der McMurry-Reaktion.

Bereits die geringe Farbigkeit der neuen Verbindungen zeigt, daß es sich hier nicht um paratropen $[n]$ Annulenstrukturen handeln kann. Die oxidationsunempfindlichen Phane zeigen auch in den EI-Massenspektren eine sehr gute Stabilität (M^+ jeweils 100%), im Gegensatz etwa zur paratropen Tetraoxaverbindung **4**, bei welcher das $18\text{-}\pi$ -Dikation M^{2+} als stabilstes Ion auftritt [3]. In den Massenspektren von **5**, **10** und **12** ist der M^{2+} -Peak dagegen unbedeutend.

In den sehr einfachen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren finden sich die Signale der Thiophen- und der Ethenprotonen bei chemischen Verschiebungen, die denjenigen von *cis*-Bis-(2-thienyl)ethen **13** sehr ähnlich sind (Tabelle 1). Es finden sich somit auch hier

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen δ der Thiophen- und Ethenprotonen der Verbindungen **5**, **9**, **10**, **11**, **12**, und **13** sowie der diatropen Dianionen **8** und 9^{2-}

Proton	5	8	9 [22]	9^{2-} [22]	10	11	12	13 [12]
A	6.78	8.09	6.80	10.54	6.97	6.89	6.79	7.03
B	6.99	8.59	7.24	9.92	7.05	7.06	6.90	–
C	6.70	9.05	6.38	11.2	6.60	6.67	6.33	6.54

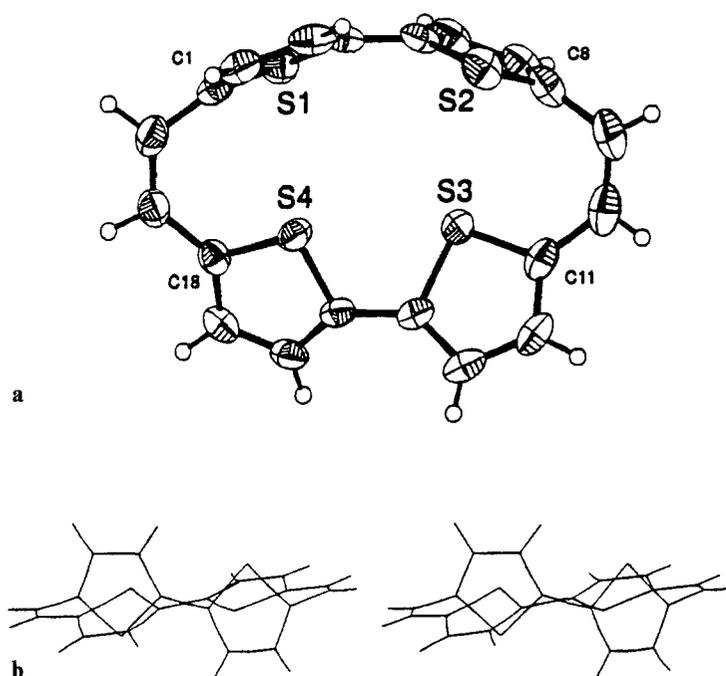


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. **a** Blick auf die synklinale Bithiopheneinheit in Ball-and-Stick-Darstellung (Schwingungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit). **b** Stereostruktur entlang der pseudo-zweizähligen Drehachse

keine Anzeichen für paratrophe Ringstromeffekte, wie sie bei **4** eindeutig sind. Auch die Abweichungen der chemischen Verschiebungen bei den Ethenprotonen der Verbindungen **5**, **9**, **10**, **11**, **12** und **13** sind lediglich in der Größenordnung gewöhnlicher Anisotropieeffekte.

Diese Interpretation der spektroskopischen Daten wird durch die Röntgenkristallstrukturanalysen von **5** [13] und **10** [14] bestätigt.

Während die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei Raumtemperatur die Äquivalenz aller Thiophenringe (D_{2h} - bzw. D_{3h} -Symmetrie) zeigen, sind die im Kristall vorgefundenen Konformationen aplanar und asymmetrisch. So enthält **5** (Abb. 1) je eine Bithiopheneinheit mit antiklinaler und mit synklinaler Anordnung der Schwefelatome. In beiden Fällen sind die Thiophenringe gegeneinander verdrillt, in der antiklinalen Gruppe zusätzlich geneigt. Die synklinale Gruppe befindet sich annähernd in einer Ebene mit beiden olefinischen Doppelbindungen, die andere steht zu dieser Ebene etwa senkrecht. Bedingt durch die unterschiedliche Verdrillung weichen die Bindungswinkel an den jeweiligen Verknüpfungspositionen der Heterofünfringe um etwa 5° voneinander ab. Dies bewirkt gegenüber dem C_2 -symmetrischen Pyrrolocyclophan **6** eine Symmetrierniedrigung nach C_1 . Eine Achse, welche die beiden Bithiopheneinheiten halbiert, kann als pseudo- C_2 -Achse angesehen werden (Abb. 1 a). Aufgrund der bemerkenswert kurzen S-S-Abstände (S_1 - S_1 - S_4 : 3.19, S_2 - S_3 : 3.21, S_3 - S_4 : 3.11 Å) können auch transannuläre Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden. Die durchschnittlichen S-S-Abstände liegen

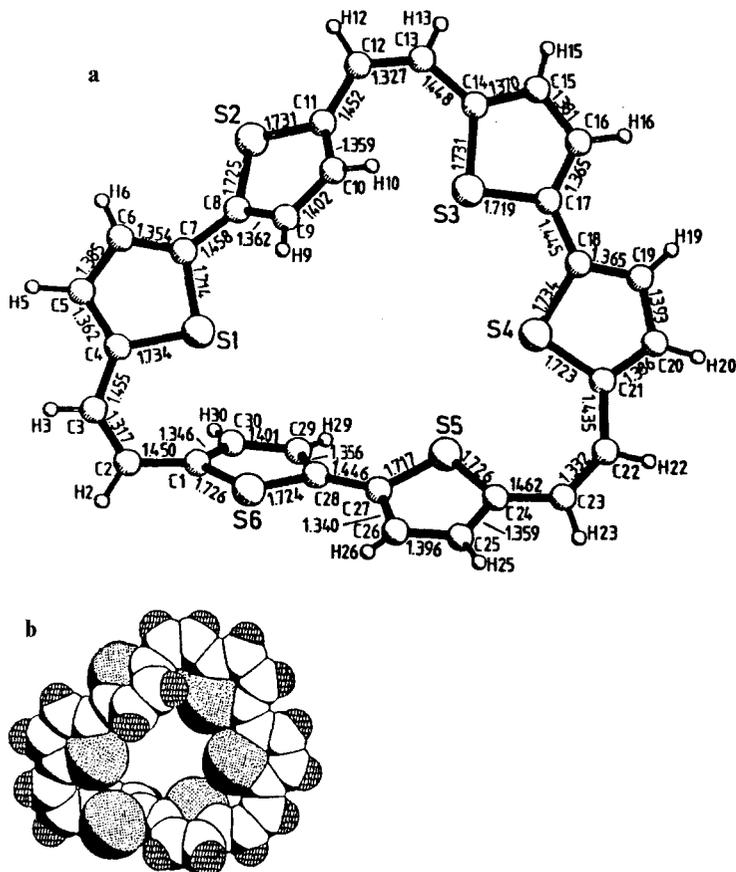


Abb. 2. Kristallstruktur von **10** (nach Lit. [14]). **a** Ball-and-Stick-Darstellung (eines von 2 Konformeren in der Elementarzelle); **b** Kalottendarstellung

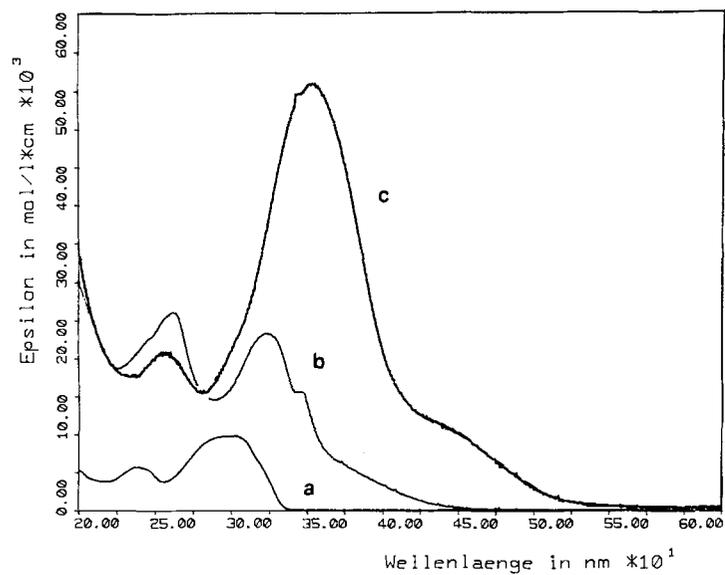


Abb. 3. UV/Vis-Spektren von Bithiophen (**a**), **5** (**b**) und **10** (**c**) in Acetonitril

zwischen den Werten beim Tetrathiaporphyrinogen (345 nm) und beim Tetra-thiaporphyrindikation (279 nm) [6].

Die Struktur von **10** (Abb. 2) ist in vielen Details analog [14]. Auch hier gibt es eine annähernd planare Teilstruktur, bestehend aus einer synklinalen Bithiopheneinheit und den benachbarten C-C-Doppelbindungen. Die beiden übrigen Bithiopheneinheiten sind antiklinal und stärker verdreht. Die Elementarzelle enthält zwei unterschiedliche Moleküle, die sich in der räumlichen Orientierung der beiden antiklinalen Bithiopheneinheiten unterscheiden. Auffällig ist ein ausgeprägter Hohlraum in der Struktur **10**.

π -Wechselwirkungen im Annulus oder auch phanartig transannulare Wechselwirkungen zwischen den Thiopheneinheiten sind auch aus den UV/Vis-Spektren offensichtlich (Abb. 3). Die Spektren von Bithiophen und den Cyclophanen **5** und **10** sind phänotypisch ähnlich, doch kommt es ausgehend vom Bithiophen zu einer bathochromen Verschiebung und gleichzeitigen Verstärkung der molaren Absorption überproportional zum Anteil an Thiopheneinheiten. Derartige Effekte werden bei Cyclophanen häufig beobachtet und als transannulare Wechselwirkungen interpretiert [15]. Eine ähnliche Verschiebung des Hauptmaximums um 40 nm gegenüber Terthiophen (λ_{\max} (log ϵ) 245 (3.96), 350 (4.34)) wird für **12** beobachtet. Dabei zeigt das UV/Vis-Spektrum wie bei **10** eine langwellige Schulter.

Elektrochemisches und chemisches Redoxverhalten von 5 und 10

Wir haben **5** und **10** elektroanalytisch durch Cyclovoltammetrie untersucht. Dabei stand zunächst die mögliche Oxidation von **5** zum aromatischen Tetrathiaporphyrin-

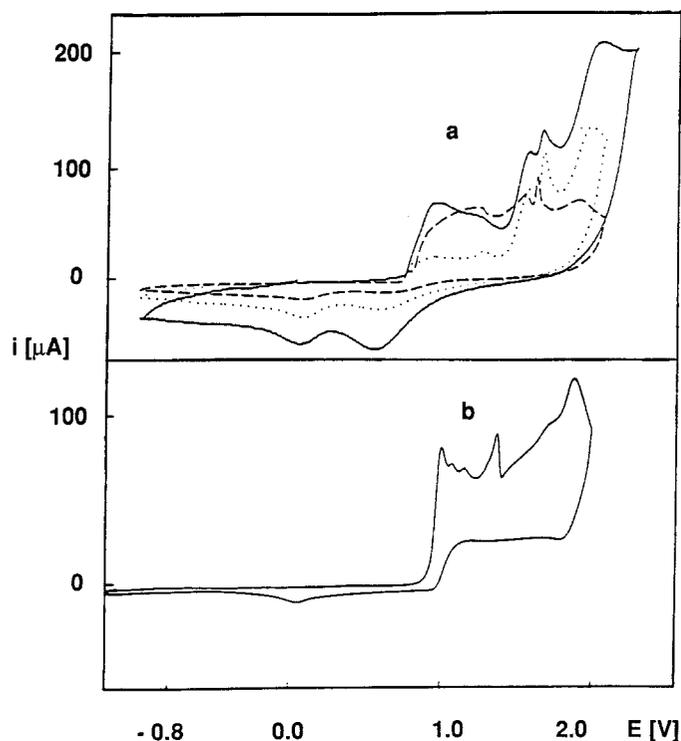


Abb. 4. Cyclovoltammogramme zur Oxidation von **5** (a) und **10** (b)

Dikation **3** im Vordergrund, das mit chemischen Oxidationsmitteln, z.B. mit *DDQ*, bislang nicht erhältlich war [8]. Weiterhin ist die Untersuchung elektrochemischer Oxidationsreaktionen an Thiophenderivaten wegen der zunehmenden Bedeutung elektrisch leitfähiger Polythiophenpräparate ganz allgemein von Interesse [16].

Erwartungsgemäß sind **5** und **10** leicht oxidierbar, die Oxidationsvorgänge sind aber irreversibel und sehr komplex (Abb. 4). Es lassen sich bis zu 7 cyclovoltammetrisch ausgewiesene Oxidationsstufen feststellen. Veränderungen im Voltammogramm nach wiederholten Durchläufen weisen zudem auf elektrodenkinetisch wirksame Oberflächeneffekte hin. Die voltammetrischen Kurven der beiden Verbindungen sind phänotypisch ähnlich, wobei die Oxidation von **5** erst etwa 200 mV positiver einsetzt als die von **10**. Dieser Effekt könnte auf einen geringeren Beitrag der Spannungsenergie im größeren Cyclophan hinweisen. Das Cyclovoltammogramm von **5** zeigt zwar zwei reduktive Stufen bei 0.55 und 0 V auf dem Spannungsrücklauf, diese lassen sich aber kaum als zweistufige Reduktion eines Kations **3** deuten, sondern eher als elektrochemische Reduktionen von Folgeprodukten. Wenn sich auch nicht mit Sicherheit ausschließen läßt, daß **3** gebildet wird, so waren doch alle Versuche, **3** aus **5** durch präparative Elektrolyse im Mikromaßstab zu gewinnen, erfolglos. Von **10**, das formal als [30]Annulen bereits aromatisch sein könnte, wäre dies von vornherein nicht zu erwarten gewesen. Umso mehr spricht die Ähnlichkeit beider Verbindungen unter oxidativen Bedingungen gegen ein Annulenverhalten, sowohl im Neutral- als auch im Dikationzustand.

Überraschenderweise zeigen sowohl **5** als auch **10** eine reversible Reduktion bei -1.57 bzw. -1.51 V (gegen Ag/AgCl in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAHP}$). Eine weitere Reduktion wird bis -3.0 V nicht beobachtet (Abb. 5 a). Form und Charakteristik der Peakpaare

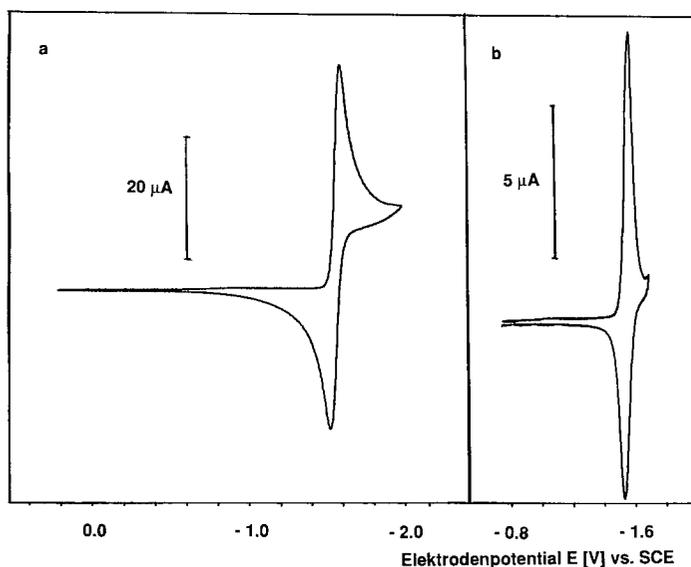


Abb. 5. Cyclovoltammogramm und Dünnschichtvoltammogramm zur Reduktion von **5**. **a:** Cyclovoltammogramm einer 1.1×10^{-3} M Lösung von **5** in 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat/Acetonitril an einer 5.5×10^{-2} cm² Pt-Scheibenelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 50 mV s^{-1} . **b:** Dünnschichtcyclocoulometrie von **5** 0.1 M *TBAPH/AN* an einer Pt-Elektrode, Schichtdicke 17 μm , Spannungsvorschub 10 mV s^{-1}

weisen diese Reduktionsvorgänge als Mehrelektronenprozesse aus [17], wobei das Redoxpotential für die Übertragung des zweiten Elektrons positiver liegen muß als für das erste. Der Potentialunterschied $E_2 - E_1$ der invertierten Redoxpotentiale läßt sich aus der experimentell zugänglichen Differenz des Peakpotentials E_p und des Halbpeakpotentials $E_{p/2}$ (38 mV) zu +15 mV ermitteln [18]. Solche Vorgänge sind bei organischen Verbindungen selten, da sie entgegen der Coulombabstoßung eine besondere Stabilisierung des Dianions verlangen. Dies kann z. B. durch die Bildung eines $[4n + 2]$ Annulens erfolgen, was bei phenylsubstituierten Cyclooctatetraenen erstmals elektroanalytisch nachgewiesen wurde [19]. Entsprechend der Vermutung, daß es sich auch im hier vorliegenden Fall um die Reduktion von **5** zum diatropen Dianion **8** handeln könne, wurde das Reduktionsverhalten von **5** durch Mikro coulometrie und durch UV/Vis/NIR-Verfolgung des Reaktionsverlaufs in einer optisch transparenten Dünnschichtelektrolysezelle detailliert untersucht.

Die Integration der Dünnschichtvoltammeterkurve (Abb. 5 b) ergibt im Vergleich mit einem Eichstandard direkt einen Wert von 2.0 ± 0.2 Elektronen pro Molekül. Aus der Halbwertsbreite der i - E -Kurve von 51 mV geht weiterhin erneut der Zweielektronencharakter der Reduktionswelle hervor [20].

In der Spektroelektrochemie wird die Substanz in einer transparenten Dünnschichtzelle bei kontrolliertem Elektrodenpotential reduziert, wobei nach vollständigem oder nach partiellem Umsatz, kontrollierbar durch Zeitintervall und Elektrodenpotential, das vollständige UV/Vis/NIR-Spektrum registriert wird. Durch die dünne Schicht werden die Elektrolysezeiten sehr klein, so daß auch noch relativ instabile Elektrolyseprodukte detektiert und analysiert werden können. Die Absorptionsbande des Edukts, hier von **5**, bei 333 nm ($\log \epsilon = 4.30$) ist Ausgangssituation und gleichzeitig Extinktionsstandard (Abb. 6 a, Kurve 1). Sie nimmt im Lauf der Elektrolyse ab, zugunsten zweier Banden im sichtbaren Spektralbereich bei 477 (4.83) und 700 (4.44), die dem Dianion **8** zuzuordnen sind. Die Reversibilität der Reduktion wird durch die Rückoxidation zum Edukt **5** belegt. In einem erneuten Zyklus wird wieder das Spektrum des Dianions **6** generiert (Abb. 6 b). Allerdings zeigt sich, daß die vorherigen Extinktionswerte nicht mehr erreicht werden. Dies liegt an einer langsamen Weiterreaktion von **8** zu unbekanntem, nicht UV/Vis-aktiven Folgeprodukten. Neben den beiden Banden von **6** erscheint bei 930 nm eine Bande mit $< 2\%$ der Intensität der übrigen Banden. Absorptionen in diesem Spektralbereich sind typisch für Radikalanionen [21]. Es muß also angenommen werden, daß es sich hierbei um das als Semi-Oxidationsstufe zwischen **5** und **8** liegende Radikalanion handelt, das in einer geringen Gleichgewichtskonzentration durch Komproportionierung neben der neutralen und der dianionischen Stufe vorliegt. Für diese Argumentation spricht, daß die Extinktion des Radikalanions während der Elektrolyse ein Maximum durchläuft, wenn die Konzentrationen von **5** und **8** etwa gleich groß sind.

Ein analoges voltammetrisches Reduktionsverhalten wurde bereits für das Phantetraen **9** und eine Reihe verwandter Phanpolyene beobachtet: **9** wird bei -1.56 V, ebenfalls in einer einzigen 2-Elektronenstufe, reduziert [9]. Es überrascht nun nicht mehr, daß **5** ebenso wie **9** auch bei der Reduktion mit Natrium in *THF*- d_8 das stabile Dianion **8** als Natriumsalz bildet, dessen Diatropie sich nun eindeutig im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum manifestiert [22] (chemische Verschiebungen siehe Tabelle 1). Die durchschnittliche diatropische Verschiebung von **8** gegenüber **5** beträgt 1.75 ppm

und erreicht damit nicht den Wert für **9** (3.72 ppm). Dies zeigt, daß der Anteil lokaler Diatropie [22] der Thiopheneinheiten bei **5** größer sein muß – zweifellos eine Konsequenz der starken gegenseitigen sterischen Hinderung der vier Thiophenringe, die eine völlige Planarität nicht zuläßt.

Betrachtet man zusammenfassend das Verhalten der in den Formeln **2–8** zusammengestellten Redoxstufen der Porphycensysteme mit den Heteroatomen N, O und S, so läßt sich zunächst feststellen, daß bei den Sauerstoffderivaten *alle drei* Redoxstufen realisiert sind [23]. Hier gestattet der kleine van-der-Waals-Radius des Sauerstoffatoms ideale Planarität und höchste Symmetrie, die sogar bei der paratropen Spezies **4** bis zur Tieftemperaturgrenze der NMR-Spektroskopie vorgefunden wird [3, 22]. Bislang nicht realisiert wurden das 18- π -Dikation **3** und das 22- π -Annulen in der Stickstoffreihe. Letzteres dürfte kaum zugänglich sein, da mit den unter den Reduktionsbedingungen zu erwartenden NH-Deprotonierungen eine zusätzliche Energiebarriere aufgebaut wird. Alkylsubstitution am Stickstoff würde andererseits eine zu große sterische Behinderung im inneren Rechteck des Annulens bedeuten, wie es offensichtlich bereits beim Schwefel der Fall ist.

Das zu **5** homologe Cyclophan oder [30]Annulen **10** nimmt nach dünnschicht-coulometrischer Messung 2.8 Elektronen pro Molekül auf. Der sehr geringe

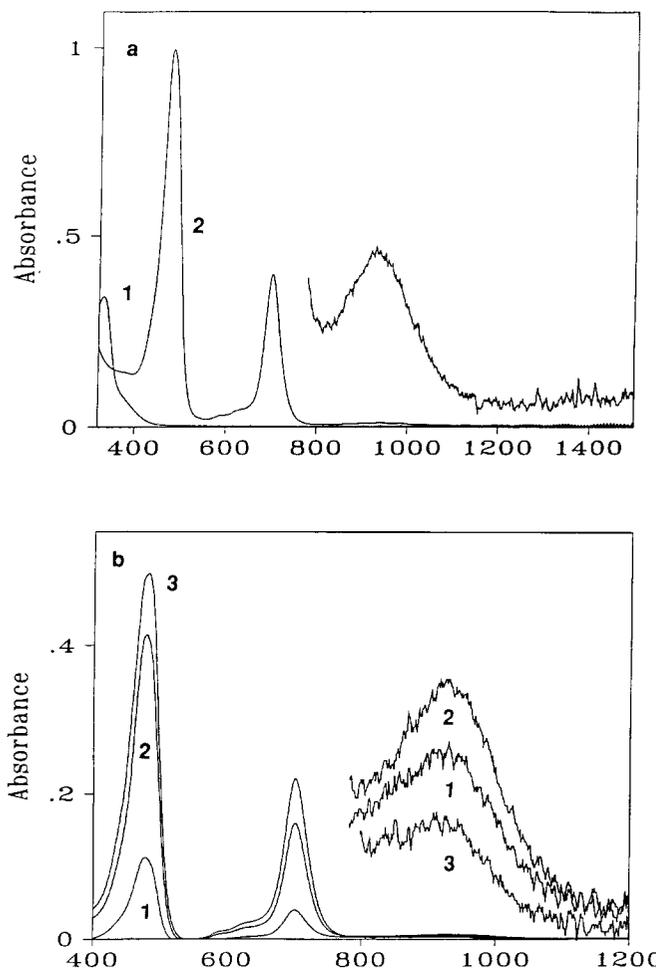


Abb. 6. Spektroelektrochemische Reduktion von **4c**. **a:** Ca. 1×10^{-3} M **5**, Schichtdicke 150 μ m, Elektrodenpotential -2.0 V, Spektrenregistrierung (2 min scan) nach 30 s Elektrolyse, entsprechend dem UV/Vis-Spektrum von **8**. **b:** Nach oxidativer Regenerierung von **5** aus Experiment **a**; Spektren (Registrierdauer jeweils 2 min) nach 30 s bei -1.80 V (Kurve 1), nach weiteren 30 s bei -1.90 V und nach weiteren 30 s bei -2.00 V

Peak-zu-Peak-Abstand des voltammetrischen Signals ist mit einer Aufnahme von eher noch mehr als 2 Elektronen im Einklang. Nachdem die Reduktionsprodukte von **10** sich unter den Bedingungen der kathodischen Reduktion noch viel rascher als bei **5** zu elektroinaktivem Material zersetzen, sind eindeutige Aussagen hier nicht mehr möglich. Die Spektroelektrochemie läßt als Hauptprodukt der Reduktion das Radikalion 10^{3-} mit Absorptionsmaxima bei 606, 1010(sh), 1067(sh) und 1175(λ_{\max}) vermuten. Die Möglichkeit der Bildung eines diatropen Tetraanions ist nach den Ergebnissen nicht auszuschließen, eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Überprüfung konnte aber bislang nicht realisiert werden.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Büchi/Tottoli-Schmelzpunktsapparat. UV-Spektren: Hitachi U 2000, Absorptionsmaxima λ in nm. IR-Spektren: Beckman Acculab 2. NMR-Spektren: Bruker WM 250, δ in ppm. MS: Varian MAT 112 S-SS 200 (EI) oder Varian MAT 311 A-SS 200 (FD).

Elektrochemische Instrumentierung: Potentiostat Amel (Fa. Amel, Milano, I) mit digitaler Steuerung und Datenverarbeitung oder PAR Mod. 270 Electroanalytical System. Die Reinigung von Lösungsmittel und Leitsalz erfolgte nach Lit. [24] bzw. [25]. Cyclovoltammogramme wurden in einer konventionellen Dreielektrodenzelle gemessen. Für die Dünnschichtvoltammetrie wurde eine von Salbeck in Anlehnung an Lit. [26] konstruierte Zelle verwendet. Die Zelle für die Spektroelektrochemie mit einer optisch transparenten, auf Glas beschichteten Indiumoxidelektrode ist in Lit. [27] beschrieben. Die verwendete Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode hat ein Potential von -420 mV gegenüber dem Ferrocen/Ferrocinium-Redoxpaar.

5,5'-Diformyl-2,2'-bithiophen

Zur Lösung von Bithiophen (2.49 g, 15 mmol) und *N,N'*-Tetramethylethyldiamin (8.92 ml, 60 mmol) in trockenem *THF* gibt man bei -78°C *n*-Butyllithium (22.5 ml 1.5 *M*-Lösung in Hexan, 36 mmol). Nach 2 h bei -76°C setzt man Dimethylformamid (5.0 ml, 39 mmol) zu und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 1 h wird mit 20-proz. Essigsäure (5 ml) hydrolysiert und wäßrig aufgearbeitet. Ausbeute 2.60 g (78%) gelbe Nadeln, Schmp. 210–211 (Lit. [27] 215–16). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DCCl_3): 7.42 (d, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 7.72 (d, 2H, $\text{H}_{4,4'}$), 9.92 (s, 2H, CHO), $J_{3,4} = 3.96\text{ Hz}$.

5,5'-Diformyl-2,2':5'2'-terthiophen

Analog zur vorhergehenden Vorschrift erhält man aus α -Terthienyl (1.25 g, 5.0 mmol) 0.78 g (51%) des Dialdehyds, Schmp. 203–205 $^\circ\text{C}$ (Lit. [28] 220–21). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, *DMF-d*₇, TMS int.): 7.68 (d, 2H, $\text{H}_{3,3''}$), 7.70 (s, 2H, $\text{H}_{3',4'}$), 8.08 (d, 2H, $\text{H}_{4,4''}$), 10.04 (s, 2H, CHO), $J_{3,4} = 3.96\text{ Hz}$.

[2.0.2.0] (2,5)Thiophenophan-1,11-dien (**5**), [2.0.2.0.2.0] (2,5)Thiophenophan-1,11,21-trien (**10**) und [2.0.2.0.2.0] (2,5)Thiophenophan-1,11-dien (**10a**) (Phan-Nomenklatur nach Vögtle und Neumann [29])

Zur siedenden schwarzen Suspension des McMurry-Reagens, hergestellt aus TiCl_4 (5.0 ml, 54.7 mmol) und Zn/Cu-Paar (7.14 g, 109 mmol), unter Zusatz von 1.5 ml Pyridin in *THF* (200 ml) bei $t < 0^\circ\text{C}$ läßt man unter kräftigem Rühren die Lösung von 2,2'-Diformyl-5,5'-bithiophen (1.04 g, 4.69 mmol) in *THF* (200 ml) aus einem Feindosiertropftrichter über ein Verdünnungsknie innerhalb von 13 h zufließen. Anschließend wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die auf 0°C abgekühlte Mischung wird mit 10 ml

konz. wäbr. Ammoniak versetzt und filtriert. Der Rückstand wird portionsweise mit Dichlormethan gewaschen, bis das Filtrat farblos ist (ca. 200 ml). Die gesammelten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Die Aufarbeitung durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (3×20 cm, Elutionsmittel Petrolether 40–60/Chloroform 10:1.5) liefert drei Fraktionen, die **5**, **10** und **7a** als Rohprodukte enthalten. **5** wird aus Petrolether 40/60, **10** aus Ethylacetat/Petrolether 1:2 umkristallisiert.

5: 75 mg (8.4%), gelbe Prismen, Schmp. 175–176 °C. $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{S}_4$: ber. 379.9822; gef. 379.9823 (HR-MS). UV/Vis (CH_3CN , λ , log ϵ): 272(4.32), 333(4.30). IR (KBr): 3090, 3020, 1585(s), 1550, 1540, 1495, 1445, 1420, 1380, 1255, 1230, 1220, 1210, 1165, 1100, 1050, 1040, 1025, 955, 890, 870, 820(ss), 810(ss), 800(ss), 780(s), 755, 750, 720, 585, 575, 570, 555, 540, 535, 490, 480, 450. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.70 (s, 4H, H1, 2, 11, 12), 6.78 (d, 4H, H4, 9, 14, 19), 6.99 (d, 4H, H5, 8, 15, 18); $J_{4,5} = 3.65$ Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): 123.5 (C5), 125.9(C1), 129.1(C4), 141.2(C6), 141.5(C3). MS: m/z (EI, 70 eV): 380 (M^+ , 100%), 190 (M^{2+} , 10%).

10: 19 mg (2.9%), Schmp. 201–202 °C. $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{S}_6$: ber. 569.9733; gef. 569.9731 (HR-MS). UV/Vis (CH_3CN , λ , log ϵ): 261 (4.29), 355(4.70), 446(Sch., 3.97). IR: 3070, 3020, 1610, 1550, 1445, 1430, 1210, 1200, 1105, 1050, 1045, 1035, 950, 880, 810(ss), 800(ss), 780(s), 775, 750, 735, 580, 570, 545, 520, 500, 465. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 6.60 (s, 6H, H1, 2, 11, 12, 21, 22), 6.97 (d, 6H, H4, 9, 14, 19, 24, 29), 7.05 (d, 6H, H5, 8, 15, 18, 25, 28); $J_{4,5} = 3.7$ Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): 123.1(C1), 132.5(C5), 130.1(C4), 138.1(C6, C3). MS (FD, CH_2Cl_2): m/z (%) 570 (M^+ , 100%), 285 (5%).

10a: (nicht rein isoliert), 5 mg (0.7%), Schmp. 143–50 °C. $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{S}_6$. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 3.13 (s, 4H, H21, 22); 6.5–7.5 (m, 16H, übrige H). MS (EI, 100 eV) m/z (%) 572 (M^+ , 100%), 286 (M^{2+} , 28%).

[2.0.0.2.0.0](2,5)Thiophenophan-1-en (**11**)

Bei Einsatz von 5,5'-Diformyl-2,2':5',2'-terthiophen (0.91 g, 3.0 mmol) erhält man nach der vorhergehenden Vorschrift nach chromatographischer Aufarbeitung das Dihydrocyclophan **11**. 8.2 mg (1%), gelbe Nadeln, Schmp. 163–65 °C. $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{S}_6$ (546.84). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 3.11 (s, 4H, H15, 16), 6.67 (s, 2H, H1, 2), 6.76 (d, 2H, H13, 18), 6.89 (d, 2H, H4, 27), 7.00 (d, 2H, H12, 19), 7.03 (d, 2H, H9, 22), 7.06 (d, 2H, H5, 26), 7.08 (d, 2H, H8, 23), $J_{4,5} = 3.71$, $J_{8,9} = 3.68$, $J_{12,13} = 3.59$ Hz. MS (FD, CH_2Cl_2): 546 (100%).

[2.0.0.2.0.0](2,5)Thiophenophan-1,15-dien (**12**)

Bei Herstellung des McMurry-Reagens aus TiCl_3 (3.10 g (20.0 mmol)) und LiAlH_4 (0.380 g (10.0 mmol)) in *THF* (100 ml) und Zutropfen von Diformylterthienyl (0.80 g, 2.5 mmol) in *THF* (200 ml) nach dem Verdünnungsprinzip über 12 h erhält man **12** nach chromatographischer Aufarbeitung neben reichhaltig hochmolekularen Anteilen. 7.2 mg (1%) orange Nadeln, Schmp. 255–58 °C. $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{S}_6$ (544.82). UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ , log ϵ): 386(4.33), 393(4.33), 430(Sch. 4.00). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 6.33 (s, 4H, H1, 2, 15, 16), 6.79 (d, 4H, H4, 13, 18, 27), 6.90 (d, 4H, H5, 12, 19, 26), 6.92 (s, 4H, H8, 9, 22, 23), $J_{4,5} = 3.76$ Hz. MS (FD, CH_2Cl_2): 544 (100%).

Kristallstrukturanalysen

5 kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ (Nr. 33), $Z = 4$, $a = 10.486(3)$ Å, $b = 9.882(3)$ Å, $c = 16.614(4)$ Å, $\rho_{\text{ber}} = 1.468$ g cm^{-3} ; Intensitätsmessung auf Vierkreisdiffraktometer [$\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$, θ_{Mo} (max.) = 27° bei Raumtemperatur; Verfeinerung (C, N anisotrop, H isotrop): $R = 0.039$, $R_w = 0.038$, Zahl der beobachteten Reflexe $1837 > 2\sigma(I)$, Zahl der nicht beobachteten Reflexe 744, Zahl der verfeinerten Parameter 265. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim

Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, Bundesrepublik Deutschland, unter der Hinterlegungsnummer CSD-57302, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Me 409/16-1) und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Mitarbeit von F.L. ist einem Humboldt-Stipendium zu verdanken.

Unser Dank gilt Prof. Dr. Müllen und Frau Dr. Gregoriew für die 400-MHz-¹H-NMR-Messung an **8**.

Literatur

- [1] Vogel E., Köcher M., Schmickler H., Lex J. (1986) *Angew. Chem.* **98**: 262
- [2] (a) Vogel E., Hass W., Knipp B., Lex J., Schmickler H. (1988) *Angew. Chem.* **100**: 445; (b) Hass W., Knipp B., Sicken M., Lex J., Vogel E. (1988) *Angew. Chem.* **100**: 448
- [3] Vogel E., Sicken M., Röhrig P., Schmickler H., Lex J., Ermer O. (1988) *Angew. Chem.* **100**: 450
- [4] Knübel G., Franck B. (1988) *Angew. Chem.* **100**: 450
- [5] Sessler J. I., Takashi M., Lynch V. (1991) *Angew. Chem.* **103**: 1018
- [6] Vogel E., Röhrig P., Sicken M., Knipp B., Herrmann B., Pohl M., Schmickler H., Lex J. (1989) *Angew. Chem.* **101**: 1683
- [7] Vogel E., Grigat I., Köcher M., Lex J. (1989) *Angew. Chem.* **101**: 1687
- [8] **5** und **10** wurden unabhängig in den Arbeitsgruppen Merz A. (Regensburg), Neidlein R. (Heidelberg) und Vogel E. (Köln) synthetisiert
- [9] Ankner K., Lamm B., Thulin B., Wennerström O. (1980) *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**: 1301
- [10] McMurry J. E. (1983) *Acc. Chem. Res.* **16**: 405 (vgl. [7])
- [11] Geise H. J., Westrop I., Dams R., Malinowski M. (1982) *J. Org. Chem.* **47**: 248
- [12] Hoffman R. V., Orphanides G. G., Shechter H. (1978) *J. Amer. Chem. Soc.* **100**: 7927
- [13] Die Kristallstrukturanalyse von **5** wurde unabhängig sowohl von Neidlein R., Lucchesini F., Gieren A. und Hübner T. als auch von Vogel E. und Lex J. ausgeführt
- [14] Neidlein R., Lucchesini F., Gieren A., Hübner T. (1987) *Jahrbuch der Max-Planck-Gesellschaft*: 144; (1989) *Chem. Abstr.* **110**: 951129q
- [15] Cram D. J. (1983) In: Keehn P. M., Rosenfeld S. M. (eds.) *Cyclophanes*. Academic Press, New York, p. 8
- [16] Tourillon G., Garnier F. (1982) *J. Electroanal. Chem.* **135**: 173; Skotheim (Hrsg) (1986) *Handbook of Conducting Polymers*. Marcel Dekker, New York
- [17] Hinkelmann K., Heinze J. (1987) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91**: 243
- [18] Myers R. L., Shain I. (1969) *Anal. Chem.* **41**: 980; Richardson D. E., Taube H. (1981) *Inorg. Chem.* **127**: 1728
- [19] Rieke R. D., Copenhafer R. A. (1974) *J. Electroanal. Chem.* **56**: 409; siehe auch: Fry A. J., Hutchins C. S., Ling L. C. (1975) *J. Am. Chem. Soc.* **97**: 591; Jensen B. S., Ronlan A., Parker V. D. (1975) *Acta Chem. Scand.* **B29**: 394; andere Ursachen für invertierte Potentiale siehe Salbeck J., Schöberl U., Rapp K. M., Daub J. (1991) *Z. Phys. Chem.* **171**: 191
- [20] Bard A. J., Faulkner L. L. (1980) In: *Electrochemical Methods*. Wiley, New York, S. 406
- [21] Rao C. N. R., Kalyanaraman V., George V. M. (1970) *Appl. Spec. Rev.* **3**: 153
- [22] Müllen K., Unterberg H., Huber W., Wennerström O., Norinder U., Tanner D., Thulin B. (1984) *J. Am. Chem. Soc.* **106**: 7514
- [23] Das diatrophe **7** wurde kürzlich nachgewiesen: Vogel E. (1992) persönliche Mitteilung
- [24] Fry A. J., Britton W. E. (1984) In: Kissinger P. T., Heinemann W. R. (Hrsg.) *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York, S. 378

- [25] Fujinaga T., Izutsu K., Skura S. (1983) In: Coetze J. F. (Hrsg.) Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities. Pergamon Press, Oxford, S. 10
- [26] Carlier R., Simonet J. (1988) Bull. Soc. Chim. Fr.: 831
- [27] Salbeck J., Aurbach I., Daub J. (1988) In: Russow J. (Hrsg.) Dechema-Monographie Bd. 112. VCH, Weinheim, S. 177; Salbeck J. (im Druck) Anal. Chem.
- [28] Koßmehl D., Budwill R. (1986) Z. Naturforsch. **41B**: 751
- [29] McEachern A., Soucy C., Leitch L. C., Arnason J. T., Morand P. (1988) Tetrahedron **44**: 2403
- [30] Vögtle F., Neumann P. (1970) Tetrahedron **26**: 5847

Eingegangen 23. November 1992. Angenommen 11. Januar 1993