

Synthese von Diepoxy[16]annulen(6.2) durch intramolekulare McMurry-Kupplung

Gottfried Märkl^{*}, Heinrich Sauer, Peter Kreitmeier,
Thomas Burgemeister, Fritz Kastner

Institut für Organische Chemie der Universität, D-93040 Regensburg

Received 13 August 1999; accepted 17 September 1999

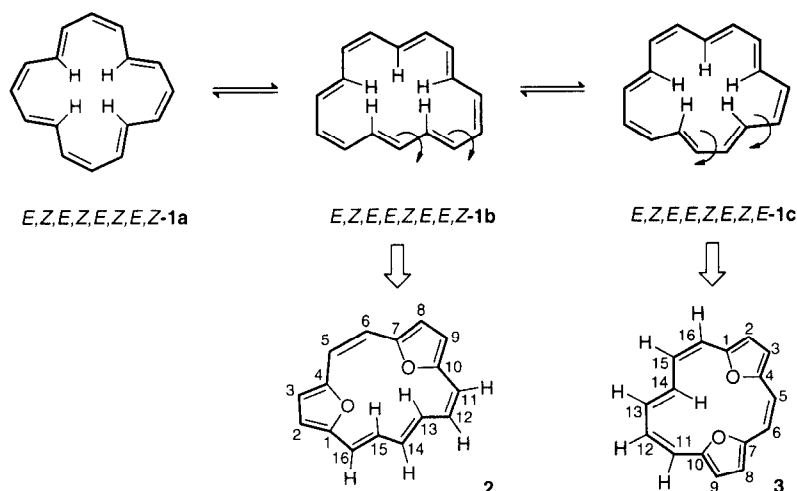
Abstract: The synthesis of diepoxy[16]annulene(6.2) **3** is described. The dialdehyde (*E,E*)-3,3'-([2,2'-bifuran]-5,5'-diyl)bis[2-propenal] **4** undergoes an intramolecular as well as an intermolecular McMurry coupling to give the diepoxy[16]annulene **3** beside the tetraepoxy[32]annulene(6.2.6.2)¹¹ (**5**). According to the spectroscopic data **3** has the *Z,Z,E,Z*-configuration and it turns out to be a strongly paratropic, highly dynamic system, where the *E*-ethenediyl-1,2-bond rotates around the adjacent single bonds. According to VT-¹H-NMR spectroscopy, this rotation is even not yet entirely frozen at -130 °C. The calculated free activation energy of the rotation is about 24 kJ/mol (5,74 kcal/mol), the smallest value observed ever for the rotation of *E*-ethenediyl-1,2-bonds in annulenes. © 1999 Published by Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Einleitung

Das von Sondheimer et al.¹ über eine *Glaserkupplung* und von Schröder et al.² photochemisch aus einem COT-Dimeren dargestellte [16]Annulen **1** bildet nach VT-¹H-NMR-Untersuchungen von Oth³ ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Konfigurationen **1a** und **1b**.

Die Isomere **1a** und **1b** besitzen eine isodynamische⁴ konformationelle Mobilität und unterliegen einem isodynamischen bond-shift. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum ist **1a** das Hauptisomer. Oberhalb T = -50 °C ist die konformationelle Beweglichkeit durch die Rotation der *E*-Ethen-1,2-diyl-Bindungen um die benachbarten σ -Bindungen so gross, dass alle 16 Protonen äquivalent sind ($\delta = 6,74$). Erst bei -130 °C ist die Mobilität des [16]Annulens eingefroren – die δ -Werte der inneren und äusseren Perimeterprotonen in **1a** beweisen ein paratropes Ringsystem ($\delta_{\text{innere-H}} = 10,56$ (t), $\delta_{\text{äussere-H}} = 5,33$ (m), $\Delta\delta = 5,23$).

¹⁾ Die Ziffern geben in Analogie zur Porphyrinnomenklatur die Zahl der Methin-C-Atome zwischen den Furanringen an.



In dieser Arbeit beschreiben wir das Diepoxyl[16]annulen(6.2) **3**, das ein zweifach Sauerstoff-verbrücktes antiaromatisches [16]Annulen darstellt. Von dem zu **1a** konfigurationsisomeren **1b** leitet sich das (*Z,Z,E,E*)-Diepoxyl[16]annulen(6.2) **2**, von dem zu **1b** konformationsisomeren **1c** das (*Z,Z,E,Z*)-Diepoxyl[16]annulen(6.2) **3** ab (Formeln **1-3**). Die Synthese und die dynamischen Eigenschaften von **3** werden nachfolgend beschrieben.

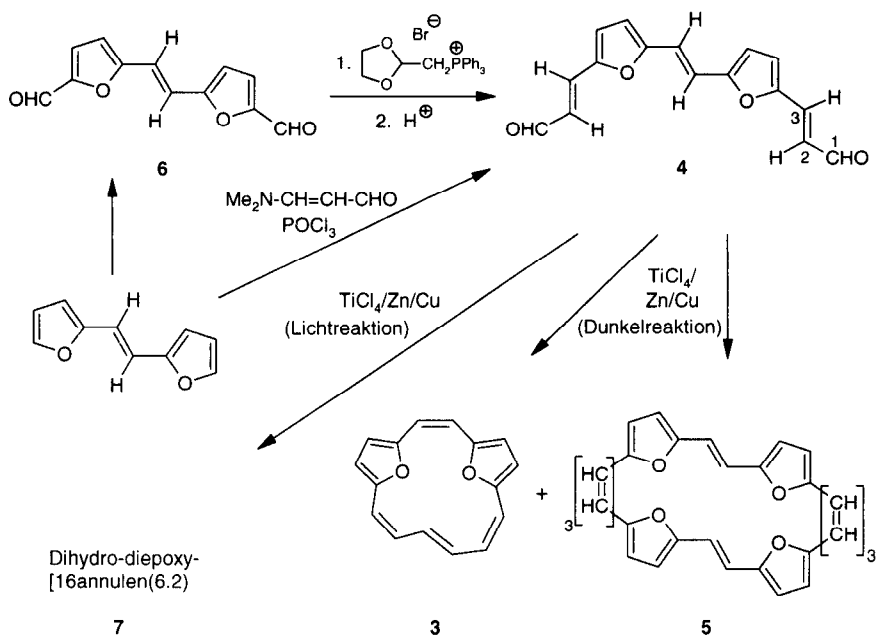
Ergebnisse

Synthese von (Z,Z,E,Z)-Diepoxyl[16]annulen(6.2) 3: Die Strategie für die Synthese von **3** ist die intramolekulare Kupplung des Dialdehyds **4** (Schema 1).

Neben der intramolekularen McMurry-Kupplung zu **3** musste hierbei mit der intermolekularen Kupplung von **4** zum Tetraepoxyl[32]annulen(6.2.6.2) **5** gerechnet werden.

Synthese des Dialdehyds 4: Die Synthese des Dialdehyds **4** geht aus von *E*-2,2'-(Ethen-1,2-diyl)bifuran⁵, das sowohl mit *n*-BuLi/DMF⁶, als auch - mit besseren Ausbeuten - mit POCl₃/DMF⁷ in den Dialdehyd **6** überführt werden kann (Schema 1).

Schema 1



Die Homologisierung von **6** zu *E*-5,5'-(Ethen-1,2-diyl)bis[2-furancarboxaldehyd] **4** gelingt durch Wittig-Reaktion von **6** mit 1,3-Dioxolan-2-yl-methyl-triphenylphosphoniumbromid/LiOMe in DMF und anschließende Acetalhydrolyse in Analogie zu einer Vorschrift von Cresp et al.⁸ Einen sehr eleganten direkten Zugang zu **4** eröffnet die Umsetzung von *E*-2,2'-(Ethen-1,2-diyl)bifuran mit dem vinylogenen *Vilsmeier*-Reagens aus 3-*N,N*-Dimethyl-aminoacrolein / POCl₃, rote Nadeln, Schmp. 225–227 °C (Nitromethan), Ausb. 62 % bzw. 73 %. Die *H*-C(2)/*H*-C(3)-Kopplungskonstante im ¹H-NMR-Spektrum bestätigt die *trans*-Anordnung der neu gebildeten Doppelbindungen.

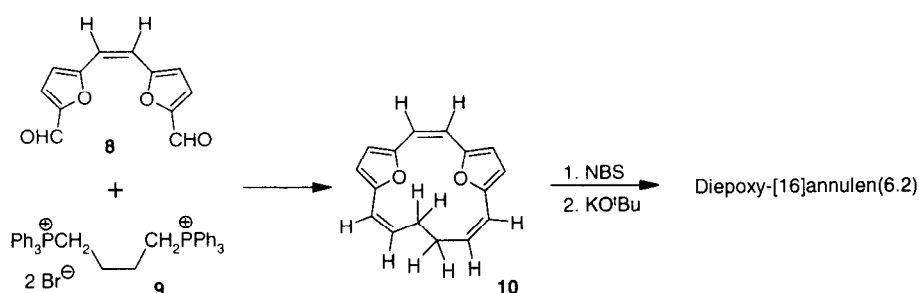
McMurry-Kupplung des Dialdehyds 4 zu Diepoxy[16]annulen(6.2) (3) und Tetraepoxy[32]annulen(6.2.6.2) (5): Der Dialdehyd **4** in THF wird unter Beachtung des Ruggli-Ziegler'schen Verdünnungsprinzips mit Hilfe eines sog. Verdünnungsknies⁹ unter Lichtausschluss innerhalb von 24 h zu der aus TiCl₄ mit Zn/Cu-Paar in siedendem THF erhältlichen niedervalenten Titanverbindung unter Rückfluss zugetropft. Nach weiteren 2 h wird die tiefrote Reaktionsmischung hydrolysiert. Der nach der Aufarbeitung erhaltene dunkelbraune Rückstand liefert bei der Chromatographie an Al₂O₃ (neutral, 2 % Wasser) mit Ethylacetat und Ethylacetat/PE (40-60) (*v/v* = 1:2) als schnell laufende Fraktion eine auf der Säule blaue Verbindung, die schwarze, oktaedrische Kristalle liefert, Schmp. >300 °C (PE/Diethylether), bei denen es sich nach dem MS und der NMR Analyse (siehe unten) um das Diepoxy[16]annulen(6.2) **3** handelt (Ausb. 9 %) (Scheme 1). Ein zweites, auf der Säule rotbraun laufendes Produkt ergibt blaue, metallisch glänzende Nadeln, Schmp. >300 °C

(CHCl₃/Diethylether), die sich als das erwartete Tetraepoxy[32]annulen(6.2.6.2) (**5**) als Ergebnis der dimerisierenden Kupplung von **4** (Ausb. 6 %) erweisen (Schema 1). Nach den spektroskopischen Daten liegt in **5** eine komplexe Mischung von Stereoisomeren vor, über die in anderem Zusammenhang berichtet wird.

Wenn die McMurry-Kupplung von **4** nicht unter Lichtausschluss durchgeführt wird, erhält man nach der chromatographischen Aufarbeitung ein Dihydroderivat **7** eines Diepoxy[16]annulens(6.2) (MS (EI, 70 eV), $m/z = 238$ (100, M^+), 239 (23, $[M-H]^+$), gelbes Pulver, Schmp. 75–79 °C, Ausb. 7% (Schema 1).

Bereits 1973 beschrieben Ogawa et al.¹⁰ die Darstellung eines Dihydro-diepoxy[16]annulens(6.2) **10** durch eine zweifache cyclisierende Wittig-Reaktion des Dialdehyds **8** mit dem Bisphosphoniumsalz **9** (Ausb. 25 %), das durch anschließende NBS-Allylbromierung und Dehydrobromierung mit KO^tBu in ein Diepoxy[16]annulen(6.2) übergeführt wurde (Ausb. 30 %) (Schema 2).

Schema 2



Die Autoren geben für das als dunkelbraunen Feststoff isolierte Diepoxy[16]annulen(6.2) einen Schmelzpunkt von 167–170 °C an. Das von uns isolierte **3** bildet schwarze Kristalle, Schmp. > 300 °C, es kann also mit dem „Ogawa-Produkt“ nicht identisch sein.

Spektroskopische Untersuchungen zur Stereochemie von Diepoxy[16]annulen(6.2) 3. Durch NOE-, COSY-, Doppelresonanz-, ¹³C-NMR-, ¹³C-DEPT-135-Spektren und ¹H-NMR-Simulation wird eindeutig bewiesen, dass **3** die Z,Z,E,Z-Konfiguration besitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** (Abb. 1) (400 MHz, CDCl₃/TMS) zeigt vier Signalgruppen zwischen $\delta = 3,50$ und $\delta = 11,80$, wobei die extremen Hoch- und Tiefeldverschiebungen der Signale auf einen starken paratropen Ringstrom hinweisen. Im Vergleich zum [16]Annulen (**1**), das im ¹H-NMR-Spektrum bei –120 °C Signale bei $\delta = 10,43$ und $\delta = 5,40$ für die inneren und äusseren Perimeterprotonen zeigt, sind hier die Verschiebungen noch ausgeprägter.

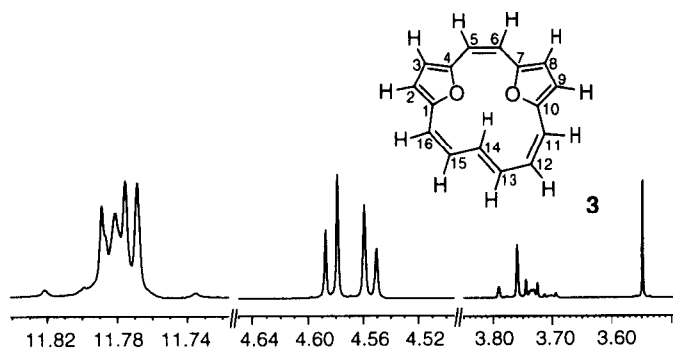


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum von **3** (400 MHz, CDCl_3/TMS).

Das Singulett bei $\delta = 3,55$ ppm gehört zu den beiden Protonen der *Z*-Ethendiyl-1,2-Brücke (H-C(5)/H-C(6)). Die Auswertung der ^{13}C -Satelliten ergibt einen Wert von 14,4 Hz für die 3J -Kopplungskonstante. Die benachbarten Furan-Protonen (H-8/H-9) erscheinen als AB-System bei $\delta = 4,58$ und $\delta = 4,55$.

Die Multipletts bei $\delta = 11,78$ und bei $\delta = 3,7\text{--}3,8$ gehören zu den Protonen der 1,3,5-Hexatrienyl-1,6-diyl-Brücke, die ein AA'BB'XX'-System bilden und daher ein komplexes Signalmuster ergeben. Ein Doppelresonanz-Experiment durch zusätzliche Einstrahlung bei $\delta = 11,78$ vereinfacht das Multiplett für H-C(11)/H-C(12) zu einem AB-System mit einer Kopplungskonstante $^3J(\text{H-C}(11)/\text{H-C}(12)) = 12,5$ Hz und bestätigt somit die *Z*-Konfiguration der Doppelbindungen C-(11)/C-(12) und C-(15)/C-(16). Da diese Signale zu hohem Feld verschoben sind, müssen die Protonen H-C(11)/H-C(12) und H-C(15)/H-C(16) ebenso nach aussen orientiert sein, wie die Protonen der *Ethendiyl*-Brücke (H-C(5)/H-C(6)) und die der Furanringe (H-C(8)/H-C(9)).

Die Bestimmung der übrigen Kopplungskonstanten und der chemischen Verschiebungen der Protonen der 1,3,5-Hexatrienyl-1,6-diyl-Brücke, die ein kompliziertes und schwer auswertbares Spektrum ergeben, gelingt durch Simulation des ^1H -NMR-Spektrums mit dem Programm WIN-DAISY der Fa. Bruker¹¹ (Abb. 2).

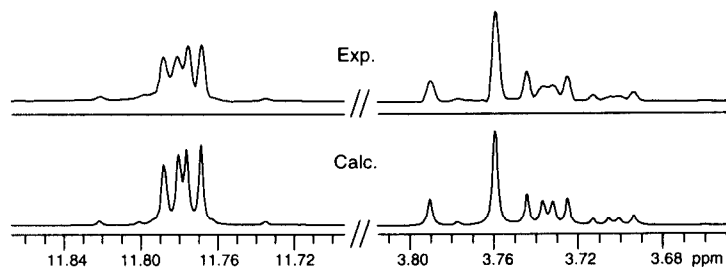


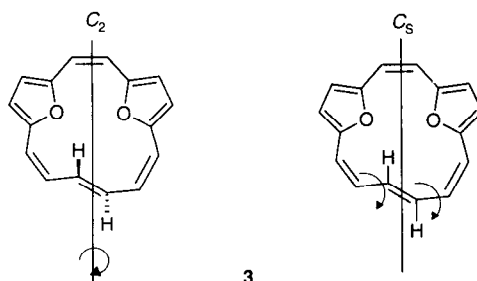
Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum des AA'BB'XX'-Systems von **3**

Die gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen (exp.) und dem berechneten (calc.) Spektrum spricht für die Genauigkeit der aus dieser Simulation erhaltenen Werte. Man erhält Kopplungskonstanten von $^3J(\text{H-C}(12)/\text{H-C}(13)) = 8,7 \text{ Hz}$ und $^3J(\text{H-C}(13)/\text{H-C}(14)) = 16,5 \text{ Hz}$, womit auch die *E*-Konfiguration der Doppelbindung C-13/C-14 bestätigt wird.

Die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennbare Symmetrie des Diepoxy[16]annulens(6.2) **3** - die zwölf Protonen des Ringsystems ergeben nur sechs Signale - spiegelt sich auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **3** wieder. Neben den sechs Signalen für tertiäre Kohlenstoffatome sind noch zwei Signale für quartäre Kohlenstoffatome vorhanden, was durch ein $^{13}\text{C-Dept}$ 135-Experiment bestätigt wird. Die $^{13}\text{C-}^1\text{H}$ -Korrelation ermöglicht eine vollständige Zuordnung der erhaltenen $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale (Experimenteller Teil).

Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass das bei der intramolekularen McMurry-Kupplung des Bisaldehyds **4** erhaltene Diepoxy[16]annulen(6.2) in der *Z,Z,E,Z*-Konfiguration **3** vorliegt. Damit stellt sich aber die Frage, warum **3** nach den Befunden der NMR-Spektroskopie symmetrische Eigenschaften besitzt.

Würde die *E*-konfigurierte Doppelbindung in **3** senkrecht zur Molekülebene stehen, besäße das Molekül zwar C_2 -Symmetrie, es wäre allerdings nicht planar und dürfte nach Hückel nicht den beobachteten, ausgeprägten paratropen Ringstromeffekt zeigen. Eine andere Erklärung ist, dass die *E*-Ethen-1,2-diyl-Bindung in **3** um die benachbarten σ -Bindungen rotiert. Dies hätte ebenfalls eine NMR-spektroskopisch beobachtbare Symmetrieerhöhung von **3** zur Folge (Formeln **3**). Dann wäre das $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\delta = 11,78$ für die Protonen H-C(13)/H-C(14) ein Mittelwert. Wenn es gelingt, diese Rotation einzufrieren, wäre für das innere Proton ein Signal bei $\delta \cong 20$ und für das äussere ein Signal bei $\delta \cong 3$ zu erwarten. Diese Frage sollte sich durch VT- $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beantworten lassen.



Für die VT- $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen von **3** (Figure 3) wurde als Solvens eine Mischung aus $\text{CD}_2\text{Cl}_2 / \text{CFCl}_3$ (1 : 1) verwendet.

Aus der Messung ist zu ersehen, dass das Signal bei $\delta \cong 11,7$ für die beiden Protonen H-C(13) und H-C(14) beim Absenken der Temperatur zu tiefem Feld auswandert und sich stark verbreitert (-60° : $\delta \cong 12,1$). Bei -120°C kann dieses Signal auch durch Integration nicht mehr nachgewiesen werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -

Spektrum bei $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert den Beweis für die Rotationsdynamik des *Z,Z,E,Z*-Diepoxy[16]annulens(6.2). Bei dieser Temperatur ist die Rotation der *E*-(Ethen-1,2-diyl)-Bindung so verlangsamt, dass kein gemittelttes Signal mehr auftritt. Man beobachtet ein sehr breites Signal bei $\delta \cong 21$, das dem inneren Proton H-C(14) zuzuordnen ist. Das Signal des äusseren Perimeterprotons dieser Doppelbindung müsste folglich bei $\delta \cong 3$ erscheinen. Da es aber ebenfalls sehr breit sein müsste und die anderen Brückenprotonen auch in diesem Bereich liegen, ist es bei dieser Temperatur noch nicht zu erkennen.

Die Koaleszenztemperatur für die Dynamik von **3** kann bei ca. $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ geschätzt werden. Daraus ergibt sich für die freie Aktivierungsenergie ΔG^{\ddagger} ein Wert von $24\text{ kJ/mol} = 5,74\text{ kcal/mol}$.

Das UV/VIS-Spektrum von **3** zeigt ebenfalls Unterschiede zu dem von H. Ogawa et al. beschriebenen Diepoxy[16]annulen(6.2). Während für **3** ein Absorptionsmaximum bei 285 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $185000\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ beobachtet wird, besitzt die „Ogawa-Verbindung“ eine Doppelbande mit erheblich niedrigeren ε -Werten. Auch im Vergleich zum [16]Annulen **1** ist dieser Unterschied beträchtlich (Tab. 1).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es sich bei dem von uns isolierten (*Z,Z,E,Z*)-Diepoxy[16]annulen(6.2) **3** um ein hochdynamisches Ringsystem handelt, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum starke paratrophe Ringstromeffekte aufweist. Diese bewirken eine Hochfeldverschiebung der Furanprotonen nach $\delta \cong 4,4$ und der äusseren Brückenprotonen nach $\delta \cong 3$ sowie eine Tieffeldverschiebung des inneren Protons nach $\delta \cong 21$ ppm. Damit nimmt **3** mit $\Delta\delta = 24$ ppm im Hinblick auf die chemischen Verschiebungen der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Ausnahmestellung unter den paratropen Ringsystemen ein. Die Dynamik der *E*-Doppelbindung in **3** besitzt mit ca. $24\text{ kJ/mol} = 5,74\text{ kcal/mol}$ den kleinsten bislang bekannten Wert in makrocyclischen Annulenen.

Verbindung	λ_{max} [nm]	ε [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Solvens
3	285	185000	Cyclohexan
„Ogawa-Produkt“	287 280	81700 77700	Cyclohexan
1 ([16]Annulen)	430–450 ^{*)} 280	~700 81300	Cyclohexan

^{*)} sehr breites Maximum

Tabelle 1: Vergleich der UV/VIS-Daten von **3** mit dem [16]-Annulen und dem „Ogawa-Produkt“.

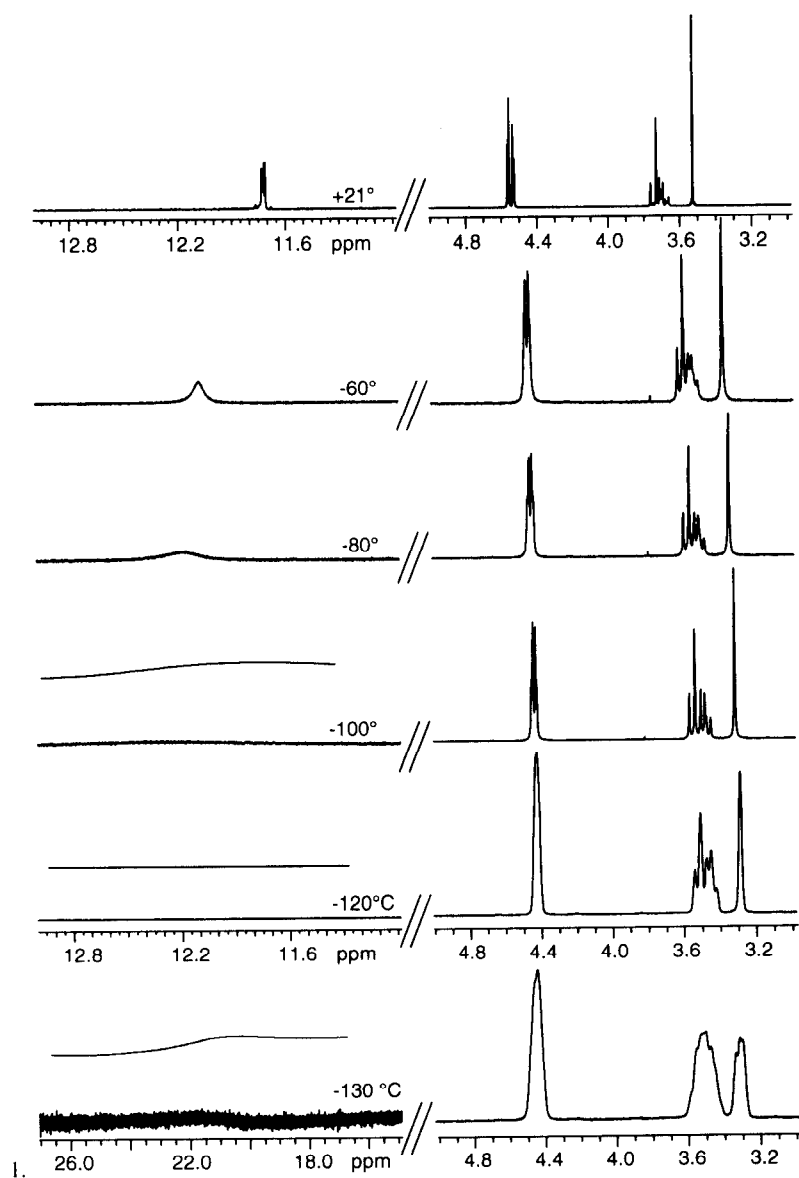


Abb. 3: VT-¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CD₂Cl₂/CFCl₃(1:1)), TMS von 3

Experimenteller Teil

Allgemeines. UV-Spektren: Spektrometer Hitachi U-2000 (UV/VIS) bzw. Perkin-Elmer Lambda 9 (UV/VIS/NIR); NMR-Spektren: Bruker-ARX-400- (^1H , 400.13 MHz) bzw. AC-250-Spektrometer (^1H , 250.13 MHz) und Bruker-ARX-400 Spektrometer (^{13}C , 100.61; ^{31}P , 162 MHz). Die Simulation des ^1H -NMR-Spektrums von **7** erfolgte mit dem Programm WIN-DAISY der Fa. Bruker¹⁴.

(E,E)-3,3'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[2-propenal] (**4**) aus **6** mit 1,3-Dioxolan-2-yl-methyl-triphenylphosphoniumbromid (Wittig-Reaktion): In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden unter Stickstoff 1,30 g (6,01 mmol) (*E*)-5,5'-(Ethen-1,2-diyl)bis[furan-2-carboxyaldehyd] (**6**) und 6,00 g (14,0 mmol) [(1,3-Dioxolan-2-yl-methyl-triphenylphosphoniumbromid in 100 ml trockenem DMF suspendiert. Anschliessend wird bei 95 °C eine frisch bereitete LiOMe Lösung aus 130 mg (18,0 mmol) Li-Sand in 100 ml trockenem MeOH innerhalb von 45 min. zugetropft. Nach 16stündigem Rühren bei 95 °C lässt man abkühlen und giesst die Lösung auf 400 ml H₂O. Man extrahiert zweimal mit 200 ml CH₂Cl₂, wäscht die organische Phase mit einer gesättigten NaCl Lösung und trocknet über Na₂SO₄. Das Lösungsmittel wird abrotiert, der verbleibende Rückstand in 25 ml THF gelöst und mit 30 ml 10 %iger Salzsäurelösung hydrolysiert. Man rührt noch 1 h bei Raumtemperatur und gibt 200 ml H₂O zu. Dabei scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab, der abgesaugt und mit H₂O, wenig EtOH und Ether gewaschen wird. Die Umkristallisation aus MeNO₂ liefert den Bisaldehyd **4** in Form roter Nadeln, Schmp. 225–227 °C, Ausb. 1,00 g (62 %). MS (EI, 70 eV), m/z = 268 (M^+ , 100 %), ^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS), δ = 9,65 (d, $^3J(\text{H-C}(1)/\text{H-C}(2))$ = 7,9 Hz, 2H, H-1), 7,19 (d, $^3J(\text{H-C}(2)/\text{H-C}(3))$ = 15,6 Hz, 2H, H-C(3)), 6,66 (dd, 2H, H-C(2)). C₁₆H₁₂O₄ (268,26), Ber. C 71,63, H 4,51, Gef. C 71,32, H 4,70.

(E,E)-3,3'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[2-propenal] (**4**) aus *E*-2,2'-(Ethendiyl-1,2)bis[2-furan] und *N,N*-Dimethylaminoacrolein (Vilsmeier-Reaktion): In einem 100 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden unter Stickstoff 1,80 g (11,8 mmol, 1.1 ml, d = 1,675 POCl₃ in 20 ml ClCH₂CH₂Cl (über CaCl₂ vorgetrocknet) vorgelegt und bei –20 °C innerhalb von 15 min. mit einer Lösung von 1,19 g (12,0 mmol, 1,2 ml, d = 0,992) 3-*N,N*-Dimethylaminoacrolein in 10 ml ClCH₂CH₂Cl versetzt. Anschliessend tropft man bei –20 °C eine Lösung von 500 mg (3,125 mmol) *E*-2,2'-(Ethendiyl-1,2)bis[furan] in 20 ml 1,2-ClCH₂CH₂Cl zu. Nun lässt man innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt noch 1 h zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird mit 20 ml 2N NaOH alkalisiert, wobei sich ein rotbrauner Feststoff abscheidet. Dieser wird abgesaugt und mit H₂O, wenig EtOH und Ether gewaschen. Nach dem Trocknen liefert die Umkristallisation aus MeNO₂ den Bisaldehyd **4** in Form roter Nadeln, Schmp. 225–227 °C (Nitromethan), Ausb. 610 mg (73 %).

(Z,Z,E,Z)-Diepoxy[16]annulen(6.2) **3** (McMurry-Reaktion). In der Reaktionsapparatur werden unter N₂-Atmosphäre im Verdünnungsknie 536 mg (2,00 mmol) des Bisaldehyds **4** und im Kolben 300 ml THF_{abs.} vor-

gelegt. Bei Raumtemperatur werden 3,84 g (20,0 mmol, 2,2 ml, $d = 1,73$) TiCl_4 , 2,66 g (40,0 mmol) Zn/Cu-Paar und 1 ml Pyridin in den Reaktionskolben gegeben und bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C 1 h zum Sieden erhitzt. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung tiefschwarz. Anschliessend erwärmt man unter Lichtausschluss das Ölbad auf 90–100 °C, damit im Verdünnungsknie ein kräftiger Lösungsmitteldurchfluss gewährleistet ist, und erhitzt 24 h zum Sieden. Nach weiteren 2 h lässt man abkühlen, versetzt mit 100 ml Ether und 100 ml 10 %iger K_2CO_3 und rührt noch 15 min. Die organische Phase wird abdekantiert und mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel abrotiert und der erhaltene Rückstand mit EtOAc an Al_2O_3 (neutral, 2 %) chromatographiert. Die anschliessende Chromatographie an Al_2O_3 (neutral, 2 %) EE / PE (40/60) ($v/v = 1 : 2$) liefert zuerst das auf der Säule blaue Di-epoxy[16]annulen **3**, das aus Ether / PE (40/60) in Form schwarzer, oktaedrischer Kristalle erhältlich ist, Schmp. > 300 °C, Ausb. 42 mg (9 %). MS (EI, 70 eV), $m/z = 236$ (100, M^+), 237 (11, $[M-H]^+$). Die zweite, auf der Säule rotbraune Fraktion enthält das Tetraepoxy[32]annulen(6.2.6.2) **5**, das aus CHCl_3 /Ether blaue, metallisch glänzende Nadeln liefert, Schmp. > 300 °C, Ausb. 28,3 mg (6 %). Anal. ber. für **3**, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (236,26), C 81,33, H 5,12, gef. C 81,02, H 5,46; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 11,78$ ppm (m, XX', $^3J(\text{H-C}(13)/\text{H-C}(14)) = 16,5$ Hz, $^3J(\text{H-C}(12)/\text{H-C}(13)) = 8,7$ Hz, 2H, H-C(13), H-C(14)); 4,58 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3,4$ Hz, 2H, H-C(3), H-C(8)); 4,55 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3,4$ Hz, 2H, H-C(2), H-C(9)); 3,77 (m, BB', $^3J(\text{H,H}) = 12,5$ Hz, 2H, H-C(11), H-C(16)); 3,72 (m, AA', $^3J(\text{H-C}(11)/\text{H-C}(12)) = 12,5$ Hz, $^3J(\text{H-C}(12),\text{H-C}(13)) = 8,7$ Hz, 2H, H-C(12), H-C(15)); 3,55 (d, $^3J(\text{H,H}) = 14,4$ Hz, 2H, H-C(5), H-C(6)); $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , Ref.: LM). δ [ppm] = 159,6, 157,8 (C(1), C(4), C(7), C(10)), 134,7 (C(13), C(14)), 128,5 (C(12), C(15)), 120,7 (C(11), C(16)), 117,1 (C(3), C(8)), 116,0 (C(2), C(9)), 115,8 (C(5), C(6)).

Literaturverzeichnis

1. Sondheimer, F.; Gaoni, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4863; Calder, I. C.; Gaoni, Y.; Sondheimer, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4946.
2. Schröder, G.; Oth, J. F. M. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *34*, 4083; Oth, J. F. M.; Gilles, J.-M. *ibid.* **1968**, *36*, 6259.
3. Oth, J. F. M. *Pure and Appl. Chem.* **1971**, *25*, 573; siehe auch ².
4. Altman, S. L. *Proc. Roy. Soc. A.* **1967**, *198*, 184.
5. Yur'er, Yu K.; Ekkhardt, D. *Zh. Obs. Khim.* **1960**, *31*, 3536.
6. Striebl, U. Dissertation **1993**, Universität Regensburg.
7. Standard-Vorschrift für die Vilsmeier-Reaktion, z.B. *Organikum*, VEB Verlag der Wissenschaften, 17. Aufl. **1988**, S. 328.
8. Cresp, T. M.; Sargent, M.V.; Vogel, P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1974**, 37-41.
9. siehe z. B. Cyclisierungsapparatur nach Schill und Neubauer, NORMAG, D-65719 Hofheim a. Ts.
10. Ogawa, H.; Kubo, M.; Tabushi, I. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *5*, 361.
11. Win-Daisy, Release 950815, Bruker-Franzen Analytik GmbH, D-28259 Bremen.