

## 8,19-Dimethyl-tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1)<sup>1</sup>: ein erstes Tetraepoxy-Verbrücktes aromatisches [22]Annulen

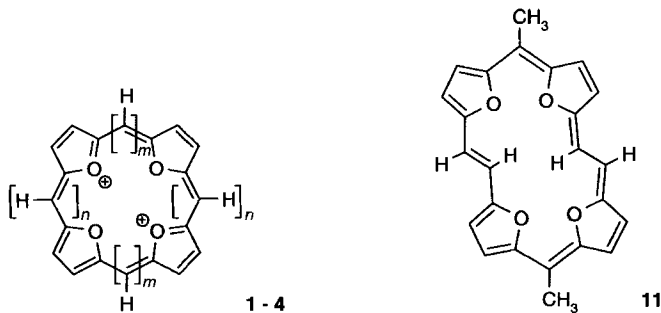
von Gottfried Märkl\*, Robert Ehrl, Peter Kreitmeier und Thomas Burgemeister

Institut für Organische Chemie der Universität, D-93040 Regensburg

### 8,19-Dimethyl-tetraepoxy[22]annulene(2.1.2.1): The First Tetraepoxy-Bridged Aromatic[22]Annulene

By *McMurry* reaction of 5,5'-ethylidenebis[furan-2-carbaldehyde] (**15**), a *syn/anti* mixture **16** of (*E,E*)- and (*Z,Z*)-8,19-dihydro-8,19-dimethyl-tetraepoxy[22]annulene is obtained. The (*E,E*)-isomers **16** are the first rotationally active noncyclic conjugated macrocycles, where the (*E*)-ethenediyl moieties rotate around the connecting single bonds. The dihydro-tetraepoxy[22]annulenes **16** are dehydrogenated by  $(\text{Ph}_3\text{C})\text{BF}_4$  as well as by  $\text{O}_2$  to give the tetraepoxy[22]annulene **11**. The spectroscopic data support the character of **11** as an aromatic, diatropic ring system, which is rather sensitive towards  $\text{O}_2$ . In the oxidation mixture obtained from **11**, beside polymeric products, two compounds **19** and **20** can be isolated, carrying one and two CHO groups, respectively, resulting by oxidation of one or both Me-groups but having retained the aromatic 22 $\pi$  system of **11**.

**1. Einleitung.** – Seit dem erstmals von *E. Vogel* und Mitarbeitern [1] beschriebenen Tetraoxaporphyrin-Dikation **1a** ( $m = n = 1$ ), und dem 5a,15a-Didehydro-tetraoxa-5a,15a-dihomo-10,20-dinorporphyrin-Dikation (= Tetraoxa[18]porphyrin(2.0.2.0)-Dikation; Porphycen-Analogon) [2] (**2a**,  $m = 2$ ,  $n = 0$ ) sind zahlreiche expandierte dikationische aromatische Tetraoxaporphyrine und Porphycene bis zu einer Grösse von 36 Perimeteratomen (34 $\pi$ -Systeme) hergestellt worden (**1b**,  $m = n = 3$  [3]; **2b**,  $m = 4$ ,  $n = 0$  [4]; **2c**,  $m = 6$ ,  $n = 0$  [5]; **2d**,  $m = 10$ ,  $n = 0$  [6]; **3a**,  $m = n = 2$  [7]; **3b**,  $m = n = 4$  [8]; **4a**,  $m = 4$ ,  $n = 2$  [9]; **4b**,  $m = 6$ ,  $n = 2$  [10]; **4c**,  $m = 6$ ,  $n = 4$  [8][10]).



Die den porphyrinoiden Dikationen zugrundeliegenden, reduzierten Vorstufen sind die antiaromatischen, paratropen Tetraepoxyannulene **5–8**, die zu den aromatischen Tetraoxaporphyrin-artigen Dikationen oxidierbar sind. In den annulenoiden Systemen **6** und **7** sind die Furan-Ringe durch Ethendiyl- und Polyendiylbrücken verknüpft. (*E*)-

<sup>1</sup>) Ziffern in Klammern nach einem Namen geben die Zahl der Atome zwischen den Furan-Ringen an. Die Numerierung der Tetraepoxyannulene ist willkürlich; für systematische Namen, s. *Exper. Teil*.

Ethendiyl- und (*E,E*)-Diendiyl-Brücken vermögen hier um ihre  $\sigma$ -Bindungen zu rotieren. So sind z. B. **6a** und **7a** hochdynamische Systeme, deren Antiaromatizität – wie beim [16] Annulen [11] – erst bei tiefen Temperaturen zu beobachten ist. Von **6–8** grundsätzlich verschieden sind die Tetraepoxyannulene des Typs **5**. Hier ist eine cyclische Konjugation nur unter Aufhebung der Aromatizität der Furan-Ringe möglich. Das vom Isophlorin [13] sich ableitende Tetraoxaisophlorin **5a** ( $m = n = 1$ ) [12] unterscheidet sich in seinen Eigenschaften deutlich von den übrigen Systemen **6–8**; das dem Tetraoxa-5a,5b,10a,10b,15a,15b,20a,20b-octahomoporphyrin-Dikation (= Tetraoxa[26]porphyrin(3.3.3.3)-Dikation<sup>1)</sup>) **1b** zugehörige Annulen **5b** ist bislang nicht bekannt.

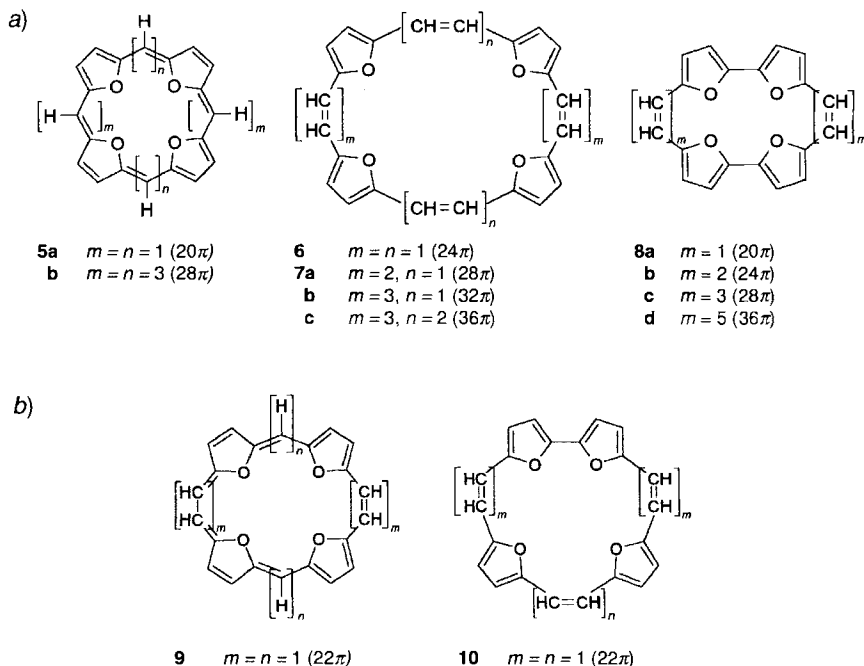


Fig. 1. a) Antiaromatische Tetraepoxyannulene (Tetraoxaporphyrinoide;  $20\pi$ -,  $24\pi$ -,  $28\pi$ -,  $32\pi$ - und  $36\pi$ -Systeme) und b) aromatische Tetraepoxyannulene ( $22\pi$ -Systeme)

Den antiaromatischen Tetraepoxyannulenen, die durch Zweielektronen-Oxidation in die aromatischen Tetraoxaporphyrin-artigen Dikationen überführt werden, stehen die bislang nicht bekannten aromatischen, neutralen Tetraepoxyannulene des Typs **9** und **10** gegenüber.

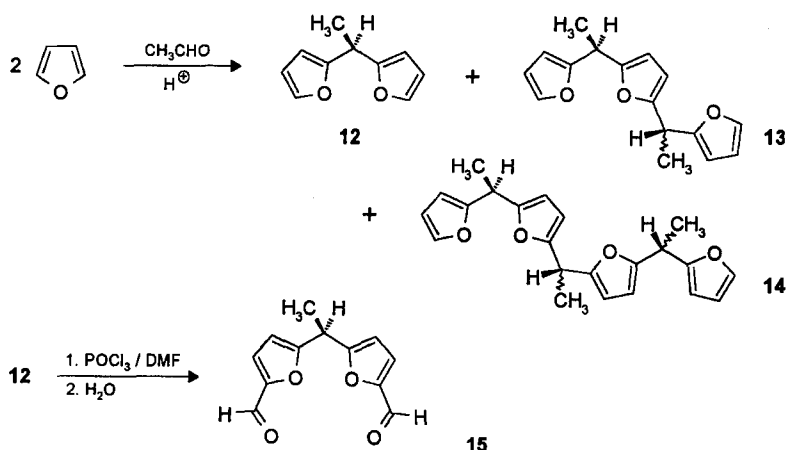
Wir beschreiben hier die Synthese, Chemie und Spektroskopie eines ersten Vertreters von **9**, des 8,19-Dimethyl-tetraepoxy[22]annulens(2.1.2.1)<sup>1)</sup> **11**)<sup>2)</sup>.

**2. Ergebnisse.** – 2.1. *Synthese von 8,19-Dihydro-8,19-dimethyl-tetraepoxy[22]-annulen<sup>1)</sup> (16).* Die Synthesestrategie für die Herstellung von **16** ist die *McMurry-Reak-*

<sup>2)</sup> Wie uns erst jetzt bekannt wird, wurde im Arbeitskreis von Prof. E. Vogel bereits das Tetraoxa[22]porphyrin-(3.0.3.0) beschrieben. (O. Scharfe, Dissertation, Universität Köln, 1992); s.a. J. L. Gessler, St. J. Weghorn, 'Expanded, Contracted and Isomeric Porphyrins', Tetrahedron Organic Chemistry Series, Vol. 15, Elsevier Science Ltd., 1997, S. 239.

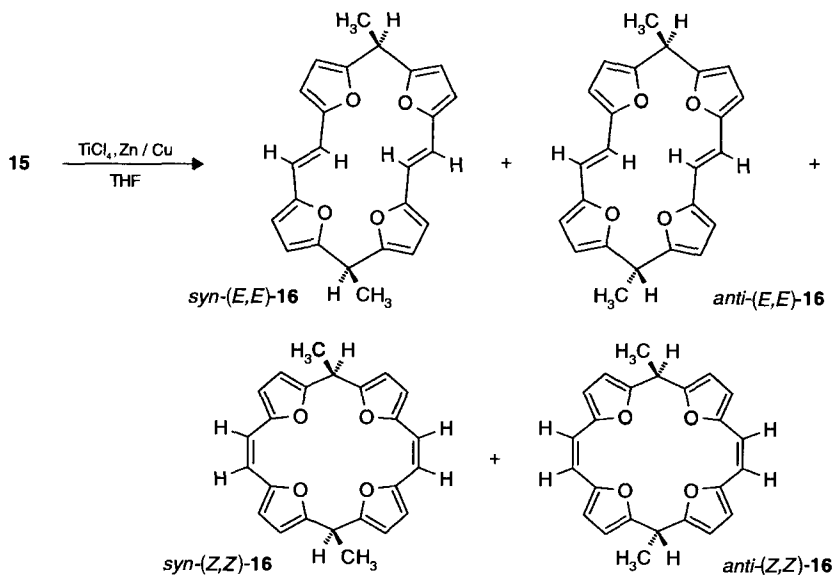
tion des Dialdehyds **15**, der aus dem 2,2'-Ethylidenbis[furan] (**12**) zugänglich ist (*Schema 1*). Durch H-katalysierte Kondensation von Furan mit Acetaldehyd [14] wird **12** als farblose, ölige Flüssigkeit in 49% Ausbeute erhalten; daneben entstehen die Kondensationsprodukte **13** und **14** mit 3 bzw. 4 Furan-Ringen in 12 bzw. 0,6% Ausbeute. Durch *Vilsmeier*-Formylierung von **12** wird das als Edukt für die nachfolgende *McMurry*-Reaktion benötigte 5,5'-Ethylidenbis[furan-2-carbaldehyd] (**15**) in 62% Ausbeute erhalten.

Schema 1



Der Dialdehyd **15** kann nach *McMurry* ( $\text{TiCl}_4$ ; Zn/Cu-Paar) [15] in siedendem Tetrahydrofuran (THF) unter Beachtung des Verdünnungsprinzips (Zutropfen der Lösung von **15** in THF zum Ti-Reagens mit Hilfe eines *Mariott*'schen Rohrs über einen Zeitraum von 60 h) zum Dihydro-tetraepoxy[22]annulen **16** cyclocondensiert werden (*Schema 2*).

Schema 2



Die hydrolysierende Aufarbeitung und anschliessende mehrfache Chromatographie (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (60:80) 1:3 (v/v)) liefert zwei kristalline Produkte, bei denen es sich nach den spektroskopischen Daten und den Ergebnissen semiempirischer AM1-Rechnungen jeweils um eine Mischung aus nicht trennbaren *syn/anti*-Konformerengemischen von (*E,E*)-**16** (Ausbeute 16%) und (*Z,Z*)-**16** (Ausbeute 10%) handelt (Schema 2).

2.2. *syn/anti*-(*E,E*)-8,19-Dihydro-8,19-dimethyl-tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1)<sup>1)</sup> (*E,E*)-**16**. Bei der Verbindung mit höherem Schmelzpunkt handelt es sich nach den spektroskopischen Daten (s. *Exper. Teil*) um das *syn/anti*-Isomerengemisch (*E,E*)-**16**; dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) in Fig. 2 widergegeben ist. Die Zuordnung der beiden Diastereoisomeren gelingt <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch mit Hilfe von <sup>1</sup>H-Spinentkopplungsexperimenten, NOE-Messungen, Variation des Solvens sowie der Temperatur.

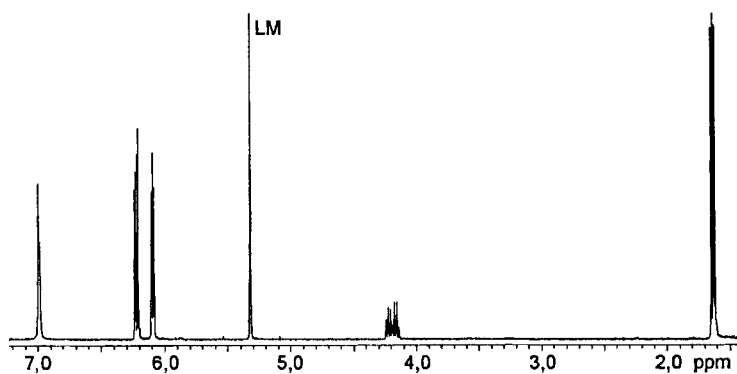


Fig. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Gesamtspektrum (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) des *syn/anti*-Gemisches (*E,E*)-**16**

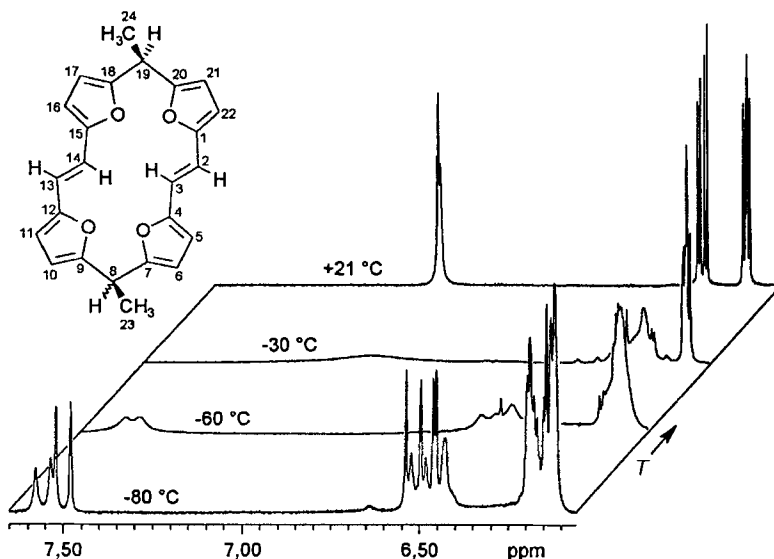
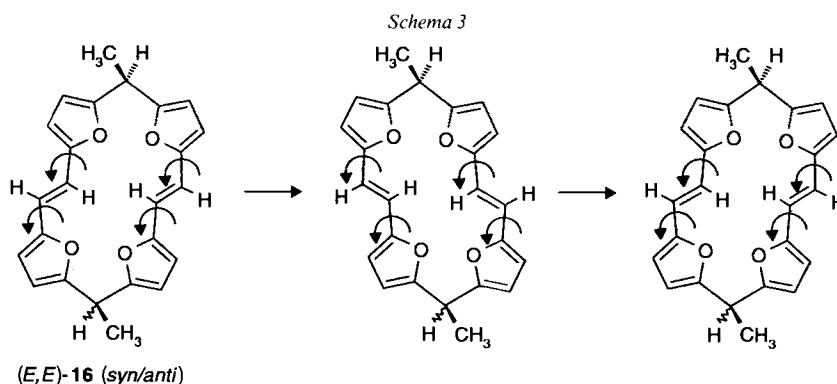


Fig. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Teilspektren (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) des *syn/anti*-Gemisches (*E,E*)-**16**<sup>1)</sup> bei verschiedenen Temperaturen

Völlig überraschend ist die Beobachtung, dass die vier Protonen der (*E*)-Ethendiyl-Brücken (H–C(2), H–C(3), H–C(13), H–C(14)) von (*E,E*)-**16** sowohl im *syn*- wie im *anti*-Isomeren als ein *s* (6,99 ppm) erscheinen. Dieser Befund kann nur mit einer im Vergleich zur  $^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala raschen Rotation der Ethendiyl-Brücken um ihre  $\sigma$ -Bindungen und einer dadurch bewirkten raschen Äquilibration dieser H-Atome gedeutet werden (Schema 3). Den Beweis für diese Annahme liefern die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von (*E,E*)-**16** bei variabler Temperatur (s. Fig. 3).



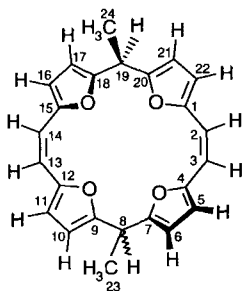
Bei  $-80^\circ$  sind die Rotationen in (*E,E*)-**16** eingefroren: die Signale für H–C(2)/H–C(3) und H–C(13)/H–C(14) werden für das *syn*- und das *anti*-Isomere jeweils als *2d* beobachtet mit den für eine (*E*)-Ethendiyl-Struktur charakteristischen Kopplungskonstanten  $^3J(\text{H,H}) = 16,5$  bzw.  $15,0$  Hz (s. Fig. 3 und *Exper. Teil*). Bei  $-30^\circ$  koaleszieren die Signale für die (*E*)-Ethendiyl-Brücken, es wird ein breites Signal bei 7,10 ppm beobachtet. Hieraus lässt sich ein Wert für  $\Delta G^\ddagger = 45$  kJ/mol abschätzen.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von (*E,E*)-**16** bestätigt mit drei Signalen für quartäre  $\text{sp}^2$ - (eigentlich vier Signale, zwei Signale fallen zusammen), fünf Signalen für tertiäre  $\text{sp}^2$ -, zwei Signalen für tertiäre  $\text{sp}^3$ - und zwei Signalen für primäre C-Atome die Zuordnungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von  $^{13}\text{C}$ -DEPT-135- und DEPT-90-Spektren. Anhand der Integration können die Signale bei 13,4 und 32,8 ppm dem *syn*- und bei 17,1 und 33,4 ppm dem *anti*-Isomeren zugeordnet werden. Durch die Rotation der (*E*)-Ethendiyl-Brücken tritt für die C-Atome der Ethendiyl-Brücken nur ein Signal bei 116,3 ppm auf.

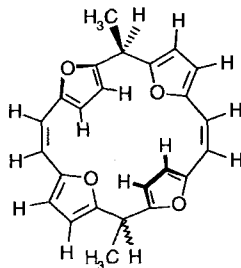
Die Rotation von (*E*)-Ethendiyl- und (*E,E*)-Diendiyl-Brücken um deren  $\sigma$ -Bindungen in Tetraoxaphyrin-artigen Makromolekülen wurde zuerst im antiaromatischen (*E,Z,E,Z*)-Tetraoxaphyrinoid(2.2.2.2)<sup>1)</sup> [7], später in mehreren isomeren Tetraoxa-[28]porphyrinoiden(4.2.4.2)<sup>1)</sup> [9] mit (*E*)- und (*E,E*)-Brücken beobachtet. Die Rotation der (*E*)-Ethendiyl-Brücken in (*E,E*)-**16** (*syn/anti*) ist unseres Wissens das erste Beispiel für eine (*E*)-Alken-Rotationsdynamik in Makrocyclen, die nicht cyclisch konjugiert sind.

2.3. *syn/anti*-(*Z,Z*)-8,19-Dihydro-8,19-dimethyl-tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1)<sup>1)</sup> (*Z,Z*)-**16**. Im Isomeren mit dem tieferen Schmelzpunkt liegt nach Auswertung aller spektroskopischer Daten (s. *Exper. Teil*) das *syn/anti*-Isomerengemisch (*Z,Z*)-**16** vor. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) treten die Signale jeweils paarweise auf, die Isomeren liegen im Verhältnis 61:39 vor. Eine mögliche Interpretation liefern wiederum AM1-Rechnungen. Hiernach (s. Kap. 2.4) ist das (*Z,Z*)-Isomere **16** (*syn/anti*) stark verdreht, der wesentlichste Konformationsaspekt ist, dass zwei gegenüberliegende Furan-Ringe

stark aus der Ebene herausgedreht und die Ring-O-Atome ringeinwärts ((*Z,Z*)-**16'**) bzw. ringauswärts ((*Z,Z*)-**16''**) gedreht sind. Ob diese Verhältnisse für das Auftreten der zwei Isomere im Verhältnis 61:39 verantwortlich sind, ist allerdings nicht völlig sicher.



(*Z,Z*)-**16'** (*syn/anti*)<sup>1</sup>



(*Z,Z*)-**16''** (*syn/anti*)

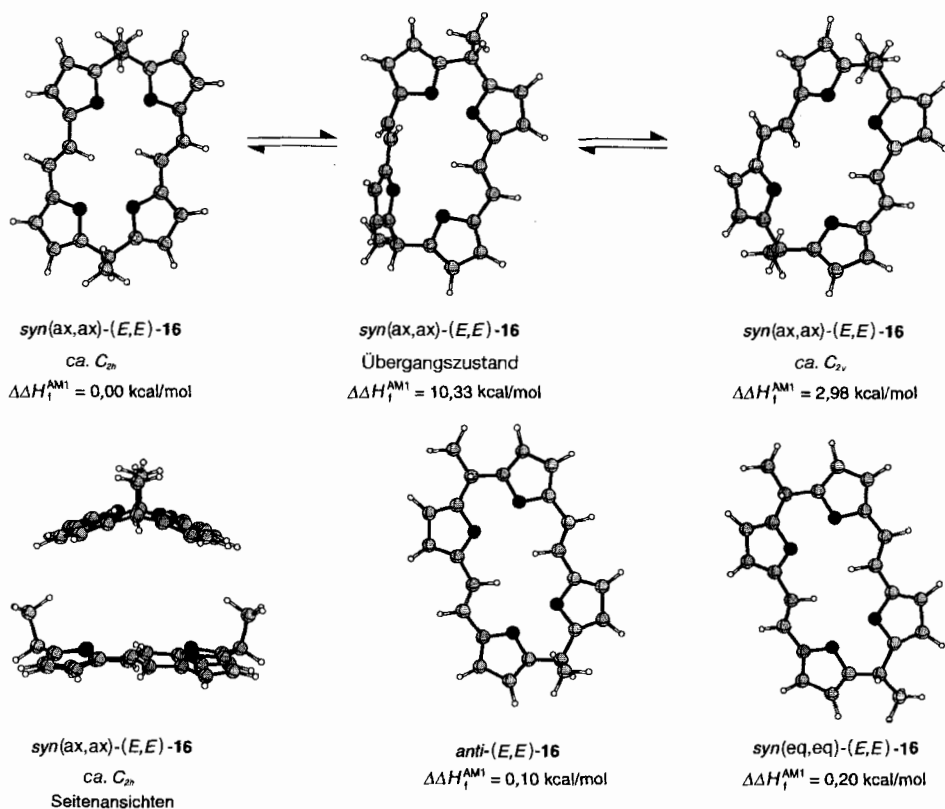
<sup>1</sup>H-NMR-Daten von (*Z,Z*)-**16'** und (*Z,Z*)-**16''** (s. *Exper. Teil*) zeigen als wesentlichen Aspekt, dass die olefinischen Protonen H—C(2)/H—C(3) und H—C(13)/H—C(14) 5,88 und 5,90 ppm im Gegensatz zu denjenigen der (*E,E*)-Isomeren nicht rotationsaktiv sind und auch bis  $-80^\circ$  nicht aufspalten. Die *s* sind *A*<sub>2</sub>-Spektren symmetrischer Systeme.

**2.4. Semiempirische AM1-Rechnungen zur Konfiguration und zur Energetik der Dihydro-tetraepoxy[22]annulene.** Nach den semiempirischen AM1-Rechnungen [16] sind die Konformeren von (*E,E*)-**16** mit idealisierter *C*<sub>2h</sub>-Symmetrie des Ringgerüsts um etwa 3 kcal/mol energieärmer als die *C*<sub>2v</sub>-Konformeren. Die *C*<sub>2v</sub>-Konformeren können als Zwischenstufen der – bei Raumtemperatur raschen – Rotation der (*E*)-Ethendiyl-Brücken angesehen werden. AM1-Berechnungen der Energiehyperfläche von *syn*-(*E,E*)-**16** lassen annehmen, dass die Rotation der beiden Ethendiyl-Brücken asynchron erfolgt, die Aktivierungsenergie der Isomerisierung von *C*<sub>2v</sub> → *C*<sub>2h</sub> beträgt etwa 10 kcal/mol (Fig. 4). Ein energetisch günstiger Übergangszustand für eine synchrone Rotation der (*E*)-Ethendiyl-Brücken in (*E,E*)-**16** konnte nicht gefunden werden. Im *syn*-(*E,E*)-**16** mit *C*<sub>2h</sub>- wie auch mit *C*<sub>2v</sub>-Symmetrie unterscheiden sich die beiden möglichen Konformeren mit den Me-Gruppen in *ax,ax*- bzw. *eq,eq*-Position energetisch praktisch nicht voneinander, sie können durch Ringinversion rasch ineinander übergehen.

Die (*Z,Z*)-Isomeren (*Z,Z*)-**16** (*syn/anti*) liegen energetisch etwa 6 kcal/mol über den Konfigurationsisomeren (*E,E*)-**16** mit *C*<sub>2h</sub>-Symmetrie.

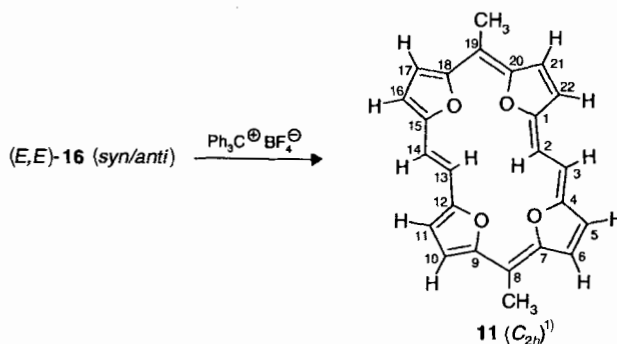
**2.5. Dehydrierung der Dihydro-tetraepoxy[22]annulene **16** mit Trityl-tetrafluorborat zu Tetraepoxy[22]annulen(2.1.2.1) **11**.** Für die Dehydrierung und Oxidation z.B. von Tetrahydrotetraoxaporphyrin(1.1.1.1)<sup>1</sup> [17] und von Tetrahydrotetraoxa[28]porphyrin(3.3.3.3)<sup>1</sup> [18] zu den Tetraoxa[18]porphyrin-Dikationen bzw. zum Tetraoxa[26]porphyrin(3.3.3.3)-Dikation haben *E. Vogel et al.* DDQ (2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon), Br<sub>2</sub> oder HNO<sub>3</sub> mit Erfolg eingesetzt.

Bei der Umsetzung des *syn/anti*-Gemisches (*E,E*)-**16** mit DDQ oder Br<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0° scheidet sich augenblicklich ein schwarzer Niederschlag **17** ab, der in nahezu allen gängigen Solventien unlöslich und nur in Spuren in CF<sub>3</sub>COOH, DMF und DMSO löslich ist. Verbindung **17** ist nicht das erwartete Tetraepoxyannulen **11** (s. unten). Die


 Fig. 4. Konfiguration und Energetik der Dihydro-tetraepoxy[22]annulene (**16**)

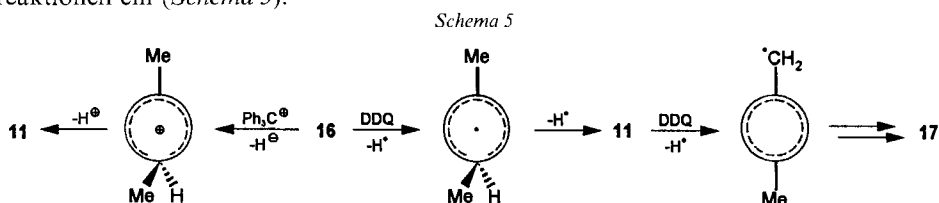
Dehydrierung von (*E,E*)-**16** gelingt indes durch die Umsetzung von Trityl-tetrafluoroborat als Hydrid-abstrahierendem Reagens in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur (Molverhältnis 1,2:1, Reaktionszeit 6 h) (Schema 4). Das schwarze Rohprodukt ergibt nach Chromatographie an Umkehrphasenkieselgel (MeCN) aus der weinroten Phase schwarze

Schema 4



Kristalle, bei denen es sich um das erwartete Tetraepoxy[22]annulen **11** handelt (Ausbeute 95%).

Die Bildung von **11** mit  $(\text{Ph}_3\text{C})\text{BF}_4$  im Gegensatz zur Umsetzung von  $(E,E)$ -**16** mit DDQ oder  $\text{Br}_2$  zu **17** dürfte durch unterschiedliche Reaktionsmechanismen begründet sein. Über die Dehydrierung von Cyclohexa-1,4-dien mit  $(\text{Ph}_3\text{C})\text{BF}_4$  zu Benzol wurde bereits 1973 von P. Müller [19] berichtet. Es kann angenommen werden, dass auch die Dehydrierung von  $(E,E)$ -**16** mit  $(\text{Ph}_3\text{C})\text{BF}_4$  über einen direkten Hydridtransfer verläuft. Im Gegensatz hierzu könnte die Dehydrierung von **16** mit DDQ, wie von Höfler und Rüchardt [20] für die Dehydrierung von 9,10-Dihydroanthracen und Xanthen mit DDQ wahrscheinlich gemacht wurde, über einen initialen H-Atom-Transfer (Retrodissproportionierung) verlaufen. Die radikalische Dehydrierung bleibt hier nicht auf der Stufe von **11** stehen, die allylischen H-Atome der Me-Gruppen gehen weitere H-Atom-Transferreaktionen ein (Schema 5).



Mit der Dehydrierung von  $(E,E)$ -**16** (*syn/anti*) entsteht das konfigurationsell einheitliche Annulen **11**. Die spektroskopischen Daten von **11** belegen, dass hier die  $C_{2h}$ -Konformation von  $(E,E)$ -**16** durch den partiellen Doppelbindungscharakter der von den ursprünglichen  $(E,E)$ -Doppelbindungen ausgehenden  $\sigma$ -Bindungen in **11** eingefroren ist,

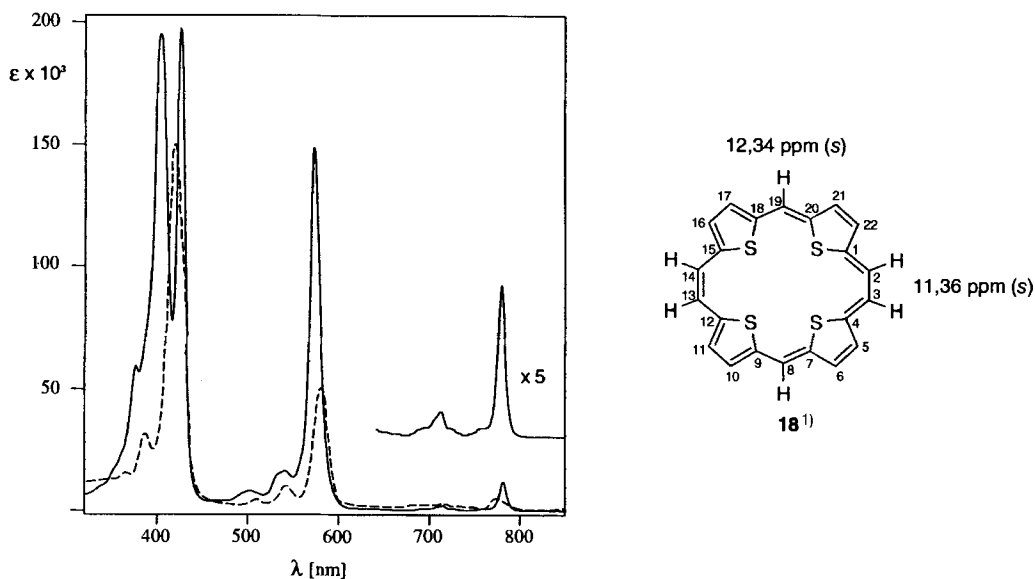


Fig. 5. UV/VIS/NIR-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) von **11**. Zum Vergleich ist das Spektrum von  $(Z,Z)$ -konfigurierten Tetraepithio[22]annulen(2.1.2.1)<sup>1</sup> **18** (---) mit eingezeichnet [21].

eine Rotation der (*E*)-Ethendiyl-Brücken ist in **11** nicht mehr möglich. Im UV/VIS-Spektrum von **11** (Fig. 5) bestätigt die Doppelbande bei 406 und 428 nm das Vorliegen eines porphyrinoiden Annulens, die langwelligeren Absorptionsbanden entsprechen den Q-Banden der Porphyrine. Die Bande bei 574 nm mit der ungewöhnlich hohen molaren Extinktion von über 100 000 ist indes ohne weitergehende Untersuchungen nicht interpretierbar.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **11** in ( $\text{D}_6$ )DMSO bei Raumtemperatur (Fig. 6) zeigt den erwarteten diatropen Ringstromeffekt eines aromatischen Systems ( $\delta$ (innere Perimeterprotonen) =  $-5,72$  ppm,  $\delta$ (äussere Perimeterprotonen) =  $10,35$  ppm,  $\Delta\delta = 16,07$  ppm)<sup>3</sup>. In ( $\text{D}_8$ )THF bei Raumtemperatur sind die Signale der Me-Gruppen und der räumlich benachbarten Furan-Protonen jedoch deutlich verbreitert, im Gegensatz zu den übrigen Signalen sowohl bei  $-100^\circ$  als auch bei  $+50^\circ$  erscheinen alle Signale wieder scharf (Fig. 7 und *Exper. Teil*). Dieser Effekt ist vermutlich auf intramolekulare Aus-

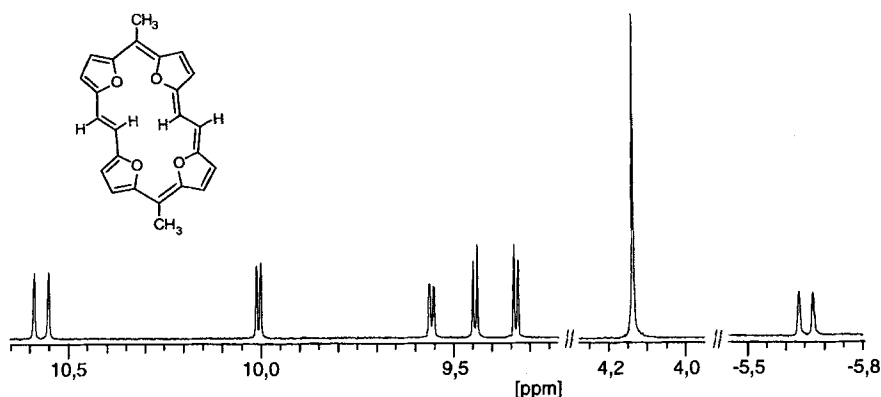


Fig. 6.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, DMSO) von **11** bei Raumtemperatur

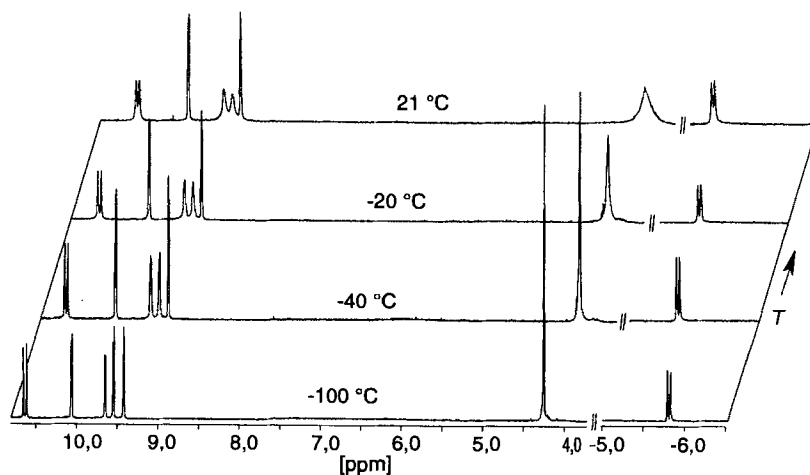


Fig. 7.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) von **11** in THF bei  $-20$ ,  $-40$  und  $-100^\circ$

<sup>3</sup>) Diese Werte stimmen gut mit denen des Tetraoxa[22]porphyrins(3.0.3.0)<sup>2</sup> überein:  $\delta = -5,92$  ppm,  $\delta = 10,40$  ppm,  $\Delta\delta = 16,32$  ppm.

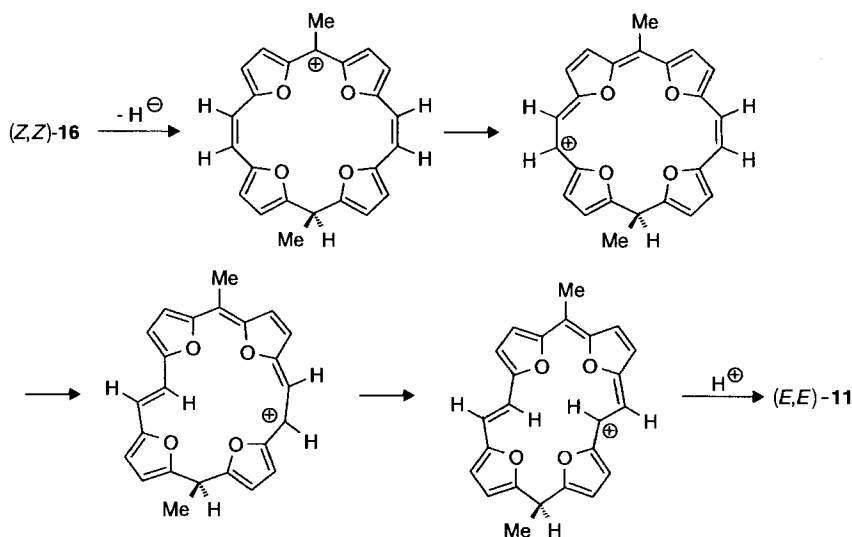
tauschphänomene zurückzuführen, eine Rotation der Ethendiyl-Brücken wie im Falle von (*E,E*)-**16** ist auszuschliessen.

Wie aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **11** in ( $\text{D}_8$ )THF (Fig. 7) zu entnehmen ist, werden bei  $-20^\circ$  aus den breiten *s* bei 9,30 und 9,19 ppm ( $\text{H}-\text{C}(6)$ ,  $\text{H}-\text{C}(10)$ ,  $\text{H}-\text{C}(17)$  und  $\text{H}-\text{C}(21)$ ) scharfe Signale, bei  $-40^\circ$  spalten diese *s* zu den bei  $-100^\circ$  zu beobachtenden *d* auf, bei  $-40^\circ$  werden das breite *s* für Me und die *d* für die (*E*)-Ethendiyl-Brücken ( $\text{H}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}-\text{C}(13)$ ;  $\text{H}-\text{C}(3)$ , ( $\text{H}-\text{C}(14)$ ) ebenfalls scharf. Die Zuordnung der Signale bei  $-100^\circ$  erfolgte durch NOESY-Spektren und  $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -Entkopplungsexperimente.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (100 MHz, ( $\text{D}_8$ )THF) von **11** (s. *Exper. Teil*) sind die Hochfeldverschiebungen der  $\text{sp}^2$ -C-Atome der Ethendiyl-Brücken ( $\text{C}(2)$ ,  $\text{C}(3)$ ; ( $\text{C}(13)$ ,  $\text{C}(14)$ ) bei 30,14 und 23,47 ppm und der Methin-C-Atome  $\text{C}(8)$  und  $\text{C}(19)$  bei 17,92 ppm überraschend und nicht zu deuten.

2.6. *Umsetzung von Dihydrotetraepoxy[22]annulen (Z,Z)-16 mit Trityl-tetrafluoroborat.* Die Umsetzung von (*Z,Z*)-**16** mit Trityl-tetrafluoroborat in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur (Reaktionszeit 6 h) liefert ausschliesslich – wenn auch nur mit 19% Ausbeute – das (*E,E*)-Isomere **11**. Da eine (*Z*)  $\rightarrow$  (*E*)-Isomerisierung des zunächst gebildeten (*Z,Z*)-**11** selbst unter den Reaktionsbedingungen wenig wahrscheinlich ist, muss man annehmen, dass (*Z,Z*)-**16** auf der Stufe des primär gebildeten Kations isomerisiert (Schema 6).

Schema 6



AM1-Rechnungen belegen, dass das (*Z,Z*)-Isomere von **11** im Gegensatz zu (*E,E*)-**11** nicht planar und um etwa 17 kcal/mol energiereicher ist. Während unseres Wissens bislang ein [22]Annulen(2.1.2.1) ebensowenig wie ein Porphyrin(2.1.2.1)<sup>1)</sup> bekannt ist, haben *P. Cava* und Mitarbeiter [21] kürzlich das Tetraepithio[22]annulen(2.1.2.1)<sup>1)</sup> **18** beschrieben, das überraschenderweise die (*Z,Z*)-Konfiguration besitzt. Von uns durchgeführte PM3-Rechnungen zeigen, dass die Umkehr der Konfiguration gegenüber **11** auf den grösseren Raumbedarf der S-Atome zurückzuführen ist. Der  $\Delta\Delta H$ -Wert gegenüber dem (*E,E*)-Isomeren von **18** beträgt *ca.* 30 kcal/mol! Auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **18** spricht für das Vorliegen der (*Z,Z*)-Konfiguration (1*s* für  $\text{H}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}-\text{C}(3)$ ,  $\text{H}-\text{C}(13)$  und  $\text{H}-\text{C}(14)$ ). Das UV/VIS-Spektrum der Thiaverbindung **18** (Fig. 5) ist demjenigen

von **11** ähnlich, wobei die Bande bei *ca.* 600 nm allerdings eine geringere molare Extinktion aufweist.

2.7. *Semiempirische AM1-Rechnungen zur Konformation und zur Energetik der Tetraepoxy[22]annulene 11.* Die semiempirischen AM1-Rechnungen zeigen, dass das (*E,E*)-Tetraepoxy[22]annulen **11** mit  $C_{2h}$ -Symmetrie um etwa 6,5 kcal/mol energieärmer ist als das  $C_{2v}$ -Konformere. Für das  $C_{2h}$ -Konformere ergibt sich eine nahezu planare Geometrie mit geringen Abweichungen der inneren H-Atome in Richtung einer wannenförmigen Anordnung (Fig. 8). Das  $C_{2v}$ -Konformere weicht deutlich von der planaren Geometrie ab, ein Furan-Ring wird nach oben, der andere nach unten aus der Molekülebene herausgedreht.

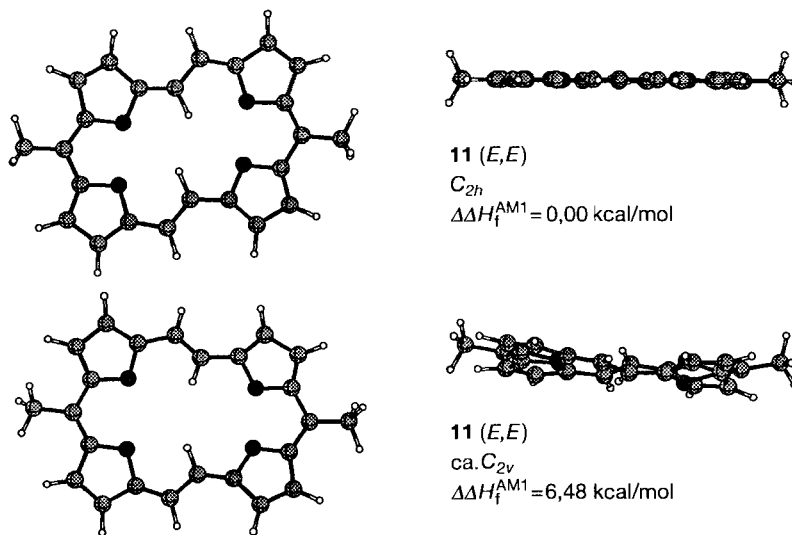


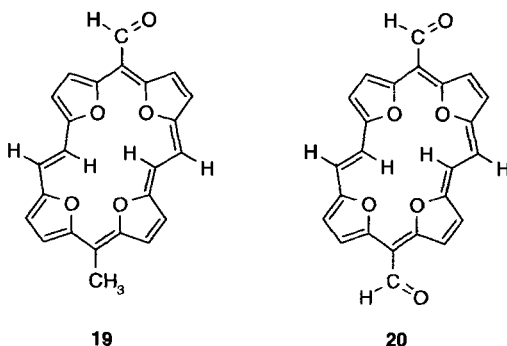
Fig. 8. Konfiguration und Energetik der Tetraepoxy[22]annulene **11**

Die AM1-Rechnung für das nicht herstellbare, zu **11** isomere (*Z,Z*)-Tetraepoxy[22]annulen bestätigt einen um 17 kcal/mol höheren Energiegehalt gegenüber **11** (*E,E*) in der  $C_{2h}$ -Symmetrie. Das (*Z,Z*)-Isomere weicht überdies deutlich von der Planarität ab. Dieser Befund macht verständlich, dass sich das Dihydro-tetraepoxy[22]annulen (*Z,Z*)-**16** bei der Dehydrierung zum (*E,E*)-Isomeren isomerisiert.

3. Chemie von **16** und **11**. – 3.1. *Reaktion von 16 und 11 mit Luft-Sauerstoff.* Wie erwähnt bildet sich bei der Umsetzung von (*E,E*)-**16** mit DDQ in  $CH_2Cl_2$  bei 0° augenblicklich ein schwarzgrüner Niederschlag **17** (s. Kap. 2.5), der sich nur schwach in  $CF_3COOH$ , DMF oder DMSO mit grüner Farbe löst. Mit  $Br_2$  in  $CH_2Cl_2$  bei 0° entsteht das gleiche Produkt **17**, dessen  $^1H$ -NMR-Spektrum auf ein Gemisch verschiedener aromatischer Tetraepoxy[22]annulene hinweist (mehrere *d* verschiedener Intensität bei –5,00 bis –6,00 ppm und im Bereich von +10,5 ppm für die inneren bzw. äusseren Perimeterprotonen).

Dass es sich bei **17** um ein Folgeprodukt des (*E,E*)-Tetraepoxy[22]annulens **11** handelt, zeigt die Umsetzung von **11** in  $CH_2Cl_2$  mit DDQ bei Raumtemperatur, bei der

ebenfalls **17** gebildet wird. Auch beim Stehenlassen des Festprodukts **11** an der Luft bzw. beim Durchleiten von Luft durch eine Lösung von **11** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entsteht **17**. Aus diesem Autoxidationsprodukt lässt sich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw. AcOEt wenig Material herauslösen, dessen Chromatographie (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw. AcOEt) eine grüne und eine dunkelviolette Fraktion liefert. Die analytischen und spektroskopischen Daten sprechen dafür, dass in der grünen Fraktion der Monoaldehyd **19** neben **11** und bei der violetten Fraktion der Dialdehyd **20** neben **11** und **19** vorliegt.



Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19** (Fig. 9), erhalten nach Subtraktion des Spektrums von **11**, erscheint die Aldehyd-Gruppe bei 11,98 ppm. Die Signale bei  $-5,24$  und  $-5,06$  und bei  $10,60$  und  $10,86$  ppm sprechen dafür, dass in **19** das aromatische  $22\pi$ -System von **11** erhalten geblieben ist. Der Verlust der  $\text{C}_2$ -Symmetrie in **19** erklärt das gegenüber **11** bandenreichere  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Das FD-MS von **19/11** bestätigt das Vorliegen von **19** ( $m/z$  384 (60%), 385 (60%)) neben ( $m/z$  370 (100%)).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der violetten Fraktion zeigt, dass eine Mischung aus dem Dialdehyd **20**, dem Monoaldehyd **19** und dem Edukt **11** vorliegt. Subtraktion der Daten von **11** und **19** ergibt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **20** (Fig. 10). Im FD-MS von **20/19/11** entspricht das Signal bei  $m/z$  398 (50%) dem Dialdehyd **20**.

Die oxidative Umwandlung der Methyl- in Formyl-Gruppen könnte auch mit einer En-Addition von Singulett- $\text{O}_2$  (s. unten) an das Allylsystem  $-\text{C}(\text{Me})=\text{C}$  eingeleitet werden. Ob die Bildung der schwarzen, unlöslichen Produkte, wahrscheinlich Oligomere und Polymere, damit in Zusammenhang steht, ist ungeklärt.

Die weiteren Untersuchungen ergeben, dass die Dihydro-Verbindung **16** selbst bereits durch Luftsauerstoff im Licht zum Porphyrin-Analogen **11** dehydriert wird. Da diese Reaktion im Dunkeln nicht stattfindet, kann man annehmen, dass die Dehydrierung

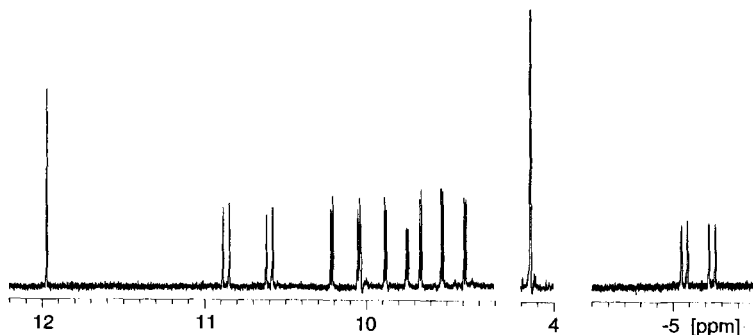
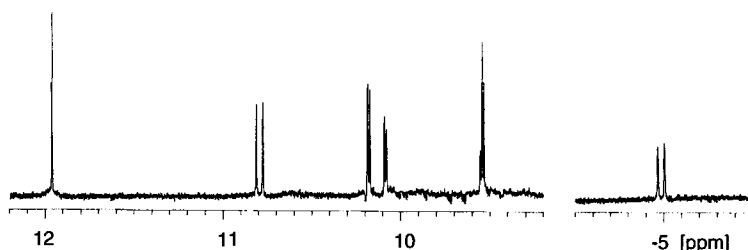


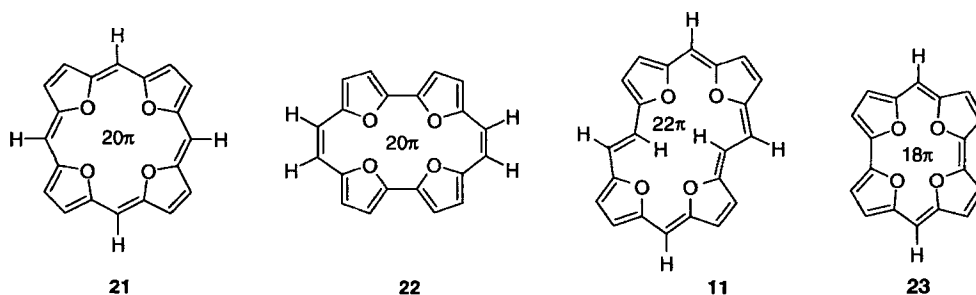
Fig. 9.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $(\text{D}_6)_6\text{DMSO}$ ) von **19**

Fig. 10.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $(\text{D}_6)$ DMSO) von **20**

durch Singulett- $\text{O}_2$  erfolgt, der durch Autokatalyse von **11** bei Belichtung gebildet wird. Unter Reinststickstoff in  $\text{O}_2$ -freiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist **11** sowohl im Dunkeln als auch im Licht stabil. In Gegenwart von Luftsauerstoff ist **11** im Dunkeln ebenfalls stabil, im Licht nehmen die  $\epsilon$ -Werte rasch ab, nach 30 h sind im UV/VIS-Spektrum die Signale von **11** verschwunden. Die Tatsache, dass **11** in Gegenwart von Triphenylphosphan auch bei Anwesenheit von  $\text{O}_2$  im Licht stabil ist, unterstützt die Annahme der durch **11** katalysierten Bildung von Singulett- $\text{O}_2$ , der durch das Phosphan abgefangen wird.

**4. Vergleich des Dihydro-tetraepoxy[22]annulens 16 und des Tetraepoxy[22]annulens 11 mit verwandten Dihydroporphyrinen und Tetraoxaporphyrinoiden.** – Die leichte Dehydrierung von **16** zum Tetraepoxy[22]annulen **11** ist vergleichbar den ebenso leichten durch Luftsauerstoff bewirkten Aromatisierungen des bislang in unsubstituierter Form noch nicht erhaltenen Isophlorins (*N,N'*-Dihydro[18]porphyrin) [13] und des Pyrrolophandiens (*N,N'*-Dihydroporphycen) [22], dessen thermodynamisch stabileres Isomeres das 2,3-Dihydroporphycen ist. Die Verhältnisse sind nicht direkt vergleichbar dem hochreaktiven Tetraoxaisophlorin **21** [12] und dem Tetraoxaporphycen **22** [2] als [20]Annulene, deren Übergang in das Tetraoxaporphyrin- bzw. Tetraoxaporphycen-Dikation **1a** bzw. **2a** nur eine Zweielektronen-Oxidation, nicht aber eine Dehydrierung darstellt.

In Gegensatz zu den O-überbrückten antiaromatischen [20]Annulenen **21** und **22** liegt in **11** ein aromatisches [22]Annulen vor. Das zum Dihydro-tetraepoxy[22]annulen **16** niedrigere homologe Dihydro-tetraepoxy[18]annulen ist ebenso wie das zugehörige Tetraepoxy[18]annulen **23** bislang nicht bekannt.



## Experimenteller Teil

**Allgemeines.** UV/VIS-Spektren: Spektrometer *Hitachi U-2000*;  $\lambda_{\max}(\epsilon)$  in nm. NMR-Spektren: *Bruker-ARX-400* ( $^1\text{H}$ , 400,13 MHz;  $^{13}\text{C}$ , 100,61 MHz) bzw. *AC-250*-Spektrometer ( $^1\text{H}$ , 250,13 MHz);  $\delta$  in ppm bzgl.  $\text{SiMe}_4$  ( $= 0$  ppm),  $J$  in Hz. MS: Spektrometer *Finnigan-MAT-311A* und *-112S* (EI) bzw. *Finnigan-MAT-95* (FAB, FD);  $m/z$  (rel. %).

**Berechnungen.** Die quantenmechanischen Berechnungen erfolgten auf semiempirischem AM1-Niveau mit RHF-Formalismus und ohne Symmetrie-Restriktionen (Software, VAMP 5.01) [17]. Die Berechnung der Energiehyperfläche erfolgte durch systematische Variation der Diederwinkel (Keyword GRID), die Übergangszustände wurden mit den Keywords NS01A bzw. TS weiter optimiert. Alle gefundenen stationären Punkte wurden durch Schwingungsanalysen überprüft (Keyword FORCE, keine negativen Eigenfrequenzen für Minima, genau eine negative Eigenfrequenz für Übergangszustände).

**5,5'-Ethylidenbis[furan-2-carbaldehyd] (15).** Zu einer Lsg. von 13,0 g (80,0 mmol) 2,2'-Ethylidenbis[furan] in 58,5 g (800 mmol,  $d = 0,95$ , 62,0 ml) abs. DMF werden unter  $\text{N}_2$  bei  $-10^\circ$  61,3 g (400 mmol,  $d = 1,68$ , 36,5 ml)  $\text{POCl}_3$  innerhalb von 70 min so zuge tropft, dass die Temp.  $-5^\circ$  nicht übersteigt. Nach beendetem Zutropfen wird noch 1 h bei  $-5$  bis  $0^\circ$  gerührt und dann innerhalb 1 h vorsichtig auf RT. erwärmt. Dann wird 30 min auf  $110$ – $120^\circ$  erhitzt und anschliessend mit ges. wässr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. neutralisiert. Die nach Extraktion ( $3 \times$ ) mit insgesamt 500 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhaltene org. Phase wird mit 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 200 ml ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und eingedampft. Das schwarze, teerartige Rohprodukt (28,6 g) wird nach Destillation über einen kleinen Bogen bei  $210$ – $240^\circ$  (Bad) 0,15 Torr als dunkelviolett-viskoses Öl erhalten. Chromatographie (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ) liefert **15** (10,8 g, 62%) hellbraune Nadeln. Schmp.  $48$ – $49^\circ$ .  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 9,58 (s, CHO).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100, 61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 177,3 (CHO). Anal. ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (218,1): C 66,09, H 4,59; gef.: C 66,08, H 4,65.

**5,16-Dihydro-5,16-dimethyl-1,4:6,9:12,15:17,20-tetraepoxy[22]annulen (16).** Zu einer Suspension von 1,42 g (20,0 mmol) Zn/Cu-Paar in 100 ml siedendem abs. THF werden unter  $\text{N}_2$  1,90 g (10 mmol,  $d = 1,73$ , 1,1 ml)  $\text{TiCl}_4$  mit einer Spritze zugegeben. Nach 1 h unter Rückfluss wird zu der schwarzen Suspension eine Lsg. von 0,22 g (1,00 mmol) **15** in 300 ml abs. THF mit einem *Mariott*-schen Rohr innert 60 h zuge tropft. Nach weiteren 2 h unter Rückfluss wird mit 200 ml 10%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. hydrolysiert. Die org. Phase wird getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und eingedampft. Das orange, ölige Rohprodukt (0,39 g) wird chromatographiert (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$  (40–60) 1:3; 29 mg (16%) (*E,E*)-**16** und 19 mg (10%) (*Z,Z*)-**16**.

(*E,E*)-**16** (*syn/anti*): Hellgrüne, glasartige Kristalle. Schmp.  $205$ – $207^\circ$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$ ). UV ( $\text{Et}_2\text{O}$ ): 309 (93600), 322 (135700), 358 (18600).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $21^\circ$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $^1$ : *syn*-(*E,E*)-**16**: 1,63 ( $d$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 7,2$ , 2 Me); 4,16 ( $q$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 7,2$ , H–C(8), H–C(19)); 6,09 ( $dd$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 3,2$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 0,7$ , H–C(6), H–C(10), H–C(17), H–C(21)); 6,21 ( $d$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 3,2$ , H–C(5), H–C(11), H–C(16), H–C(22)); 6,995 (s, H–C(2), H–C(3), H–C(13), H–C(14)); *anti*-(*E,E*)-**16**: 1,62 ( $d$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 7,1$ , 2 Me); 4,22 ( $q$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 7,1$ , H–C(8), H–C(19)); 6,10 ( $dd$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 3,2$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 1,3$ , H–C(6), H–C(10), H–C(17), H–C(21)); 6,23 ( $d$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 3,2$ , H–C(5), H–C(11), H–C(16), H–C(22)); 6,987 (s, H–C(2), H–C(3), H–C(13), H–C(14)).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $-80^\circ$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 1,64 ( $d$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 6,8$ , 2 Me); 1,65 ( $d$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 6,9$ , 2 Me); 4,18–4,27 (2*q*,  $^3J(\text{H,H}) = 6,8$ , 6,9, H–C(8), H–C(19)); 6,13, 6,15, 6,17, 6,19 (4*d*, each  $^3J(\text{H,H}) = 3,3$ , 12 H(Fur)); 6,43 ( $d$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 3,3$ , 2 H(Fur)); 6,46 ( $d$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 3,3$ , 2 H(Fur)); 6,51 ( $d$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 16,5$ , H–C(2), H–C(13) (*syn*)); 7,50 ( $d$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 16,5$ , H–C(3), H–C(14) (*syn*)); 6,50 ( $d$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 15,0$ , H–C(2), H–C(13) (*anti*)); 7,55 ( $d$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 15,0$ , H–C(3), H–C(14) (*anti*)).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100,6 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 13,4, 17,1 (2 Me); 32,8, 33,4 (C(8), C(19)); 106,2, 106,46, 106,48, 106,5 (C(5), C(6), C(10), C(11), C(16), C(17), C(21), C(22)); 116,3 (C(2), C(3), C(13), C(14)); 152,1, 155,9, 155,93 (C(1), C(4), C(7), C(9), C(12), C(15), C(18), C(20)). EI-MS (70 eV): 372 (100,  $M^+$ ), 357 (84,  $[M - \text{Me}]^+$ ), 342 (11,  $[M - 2\text{Me}]^+$ ), 186 (10,  $M^{2+}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (372,3): C 77,41, H 5,42; gef.: C 77,02, H 5,76.

(*Z,Z*)-**16**: Gelbgrünes Pulver. Schmp.  $86$ – $88^\circ$ . UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 307 (200000), 322 (277900), 357 (79500).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Isomeres 1 (71%): 1,63 ( $d$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 7,5$ , 2 Me); 4,54 ( $q$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 7,5$ , H–C(8), H–C(19)); 5,90 (s, H–C(2), H–C(3), H–C(13), H–C(14)); 6,10 ( $dd$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 3,2$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 1,1$ , H–C(6), H–C(10), H–C(17), H–C(21)); 6,23 ( $d$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 3,2$ , H–C(5), H–C(11), H–C(16), H–C(22)); Isomeres 2 (39%): 1,79 ( $d$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 7,4$ , 2 Me); 4,40 ( $q$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 7,4$ ; H–C(8), H–C(19)); 5,88 (s, H–C(2), H–C(3), H–C(13), H–C(14)); 6,10 ( $dd$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 3,3$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 0,7$ , H–C(6), H–C(10), H–C(17), H–C(21)); 6,226 ( $dd$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 3,3$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 0,3$ , H–C(5), H–C(11), H–C(16), H–C(22)). EI-MS (70 eV): 372 (95,  $M^+$ ), 357 (100,  $[M - \text{Me}]^+$ ), 342 (15,  $[M - 2\text{Me}]^+$ ), 186 (12,  $M^{2+}$ ).

(*1Z,3Z,5Z,7Z,9E,11Z,13Z,15Z,17Z,19Z,21E*)-5,16-Dimethyl-1,4:6,9:12,15:17,20-tetraepoxy[22]annulen (**11**). Unter  $\text{N}_2$  werden 58,0 mg (0,16 mmol) (*E,E*)-**16** in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  abs. portionsweise mit insgesamt 72 mg

(0.22 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{C})\text{BF}_4$  versetzt. Nach 6 h Rühren bei RT. wird eingedampft und der schwarze Rückstand in wenig MeCN aufgenommen. Chromatographie (Umkehrphasenkieselgel *RP* 8, MeCN) liefert 55 mg (95%) **11**. Schwarzer kristalliner Feststoff. Schmp.  $> 320^\circ$ . UV/VIS/NIR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 379 (44000), 406 (194000), 428 (174000), 500 (9600), 532 (10000), 574 (101700), 783 (4000).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $(\text{D}_8)\text{THF}$  RT.): 10,35 (br. d,  $^3J(\text{H,H}) = 14,9$ , H–C(3), H–C(14)); 9,74, 9,30 (br.) ( $AB$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 4,3$ , je 2 H(Fur)); 9,19 (br.), 9,09 ( $AB$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 4,0$  Hz, je 2 H(Fur)); 3,79–4,29 (br. s, 2 Me); –5,26 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 15,0$ , H–C(2), H–C(13)).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $(\text{D}_8)\text{THF}$ ,  $-100^\circ$ ): 10,60 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 14,8$ , H–C(13), H–C(14)); 10,00, 9,58 ( $AB$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 4,2$ , je 2 H(Fur)); 9,47, 9,35 ( $AB$ ,  $^3J(\text{H,H}) = 4,0$ , je 2 H(Fur)); 4,23 (s, 2 Me); –5,72 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 14,9$ , H–C(2), H–C(13)).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100,6 MHz,  $(\text{D}_8)\text{THF}$ ): 151,7, 150,0 (tert. C(Fur)); 118,7, 117,2, 116,4, 115,0 (quart. C(Fur)); 30,14, 23,47 (tert. C, C(2), C(3), C(13), C(14)); 17,92 tert. C(18), C(19)); 14,33 (prim. C, Me). EI-MS (70 eV): 370 (100,  $M^+$ ), 355 (32,  $[M - \text{Me}]^+$ ), 185 (16,  $M^{2+}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (370,3): C 77,84, H 4,90; gef.: C 78,05, H 4,62.

Die analoge Umsetzung von (*Z,Z*)-**16** mit  $(\text{Ph}_3\text{C})\text{BF}_4$  liefert **11** in 19% Ausbeute.

**Umsetzung von 16 mit DDQ.** Zu einer Lsg. von 16 mg (0,04 mmol) (*E,E*)-**16** in 20 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $0^\circ$  eine Lsg. von 18 mg (0,08 mmol) DDQ in 5,0 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  innerhalb von 15 min zugetropft und noch 1 h bei RT. gerührt. Der abgeschiedene, schwarze Feststoff liefert nach dem Absaugen und Waschen mit MeOH und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  7 mg **17**. Schwarzer, violett schimmernder Feststoff. Schmp.  $> 360^\circ$ .

Aus dem Autoxidationsprodukt **17** (aus **11**; s. *Allgem. Teil*) sind (*1Z,3Z,5E,7Z,9Z,11E,13Z,15Z,17Z,19Z,21E*)-*16-Methyl-1,4:6,9:12,15:17,20-tetraepoxy[22]annulen-5-carbaldehyd* (**19**) im Gemisch mit **11** und (*1Z,3Z,5E,7Z,9Z,11E,13Z,15E,17Z,19Z,21E*)-*1,4:6,9:12,15:17,20-Tetraepoxy[22]annulen-5,17-dicarbaldehyd* (**20**) im Gemisch mit **19** und **11** isolierbar. **19**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $(\text{D}_6)\text{DMSO}$ ; Substraktionsspektrum): 11,98 (s, CHO); 10,86 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 14,9$ , 1 CH); 10,60 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 14,5$ , 1 CH); 10,21 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4,6$ , 1 H(Fur)); 10,04 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4,6$ , 1 H(Fur)); 10,02 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5,4$ , 1 H(Fur)); 9,88 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4,3$ , 1 H(Fur)); 9,74 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5,4$ , 1 H(Fur)); 9,66 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4,4$ , 1 H(Fur)); 9,52 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4,2$ , 1 H(Fur)); 9,38 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4,4$ , 1 H(Fur)); 4,15 (s, Me); –5,06 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 14,5$ , 1 CH); –5,24 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 14,9$ , 1 CH). **20**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $(\text{D}_6)\text{DMSO}$ ; Substraktionsspektrum): 11,97 (s, 2 CHO); 10,79 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 14,8$ , CH); 10,18 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4,5$ , 2 H(Fur)); 10,09 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5,5$ , 2 H(Fur)); 9,54 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4,5$ , 4 H(Fur)); –4,98 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 14,8$ , 2 CH).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 445; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 406.
- [2] E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, H. Schmickler, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 450; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 411.
- [3] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 143.
- [4] G. Märkl, M. Hafner, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, M. Prosch, J. Daub, *Tetrahedron* **1996**, 52, 1981.
- [5] G. Märkl, Th. Knott, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, *Tetrahedron* **1996**, 36, 11763.
- [6] Th. Knott, Dissertation, Universität Regensburg, 1997.
- [7] G. Märkl, H. Sauer, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, G. Adolin, H. Nöth, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1211; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1151.
- [8] J. Stiegler, Dissertation, Universität Regensburg, 1997.
- [9] G. Märkl, J. Stiegler, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, S. Dove, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 14.
- [10] R. Ehrl, Dissertation, Universität Regensburg, 1997.
- [11] F. Sondheimer, Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4863; G. Schröder, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 34, 4083; J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 25, 573.
- [12] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 147.
- [13] M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1737; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1693.
- [14] W. H. Brown, H. Sawatzki, *Can. J. Chem.* **1956**, 34, 1147; Y. Kobuke, D. Hanji, K. Horiguchi, M. Asada, Y. Nakayama, J. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7414; R. M. Musau, A. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 2881.
- [15] J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4708; S. Tyrlik, I. Wolochowicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2147; T. Mukayama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041; J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513; J. E. McMurry, M. P. Fleming, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 405; A. Fürstner, H. Weidmann, *Synthesis* **1987**, 1071.

- [16] A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Clar, 'Programm VAMP 5.0', Oxford Molecular Ltd.; Semiempirische AM1-Methode: M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [17] E. Vogel, J. Dörr, A. Herrmann, J. Lex, H. Schmietter, P. Walgenbach, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1667; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1597.
- [18] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 143.
- [19] P. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1243.
- [20] Ch. Höfler, Ch. Rüchardt, *Liebigs Ann.* **1996**, 183.
- [21] M. P. Cava, Z. Hu, J. L. Atwood, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8071; Z. Hu, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3494.
- [22] E. Vogel, I. Grigat, M. Köcher, J. Lex, *Angew. Chem.* **2989**, *101*, 1687; *ibid. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1653.

Eingegangen am 29. September 1997