

**Makrocyclische  $[4n + 2]$ -Hückel-Aromaten bis  $n = 9$  und  $[4n]$ -Antiaromaten bis  $n = 10$ : Homologe Reihen vom Tetraepoxy[24]-annulen(2.0.2.0) zum Tetraepoxy[40]annulen(12.0.12.0) und vom 'Tetraoxa-[22]porphyrin(2.0.2.0)''- zum 'Tetraoxa[38]porphyrin(12.0.12.0)''-Dication<sup>1)</sup> 2)**

von Gottfried Märkl\*, Th. Knott, Peter Kreitmeier, Thomas Burgemeister und F. Kastner\*

Universität Regensburg, D-93040 Regensburg

---

**Macrocyclic  $[4n + 2]$ -Hückel Aromatic Systems up to  $n = 9$  and  $[4n]$  Antiaromatic Systems up to  $n = 10$ : Homologous Sequences from Tetraepoxy[24]annulene(2.0.2.0) to Tetraepoxy[40]annulene(12.0.12.0) and from the 'Tetraoxa[22]porphyrin(2.0.2.0)'' to the 'Tetraoxa[38]porphyrin(12.0.12.0)''-Dication<sup>1)</sup> 2)**

Tetraepoxy[32]annulene(8.0.8.0) **3**, tetraepoxy[36]annulene(10.0.10.0) **4**, and tetraepoxy[40]annulene(12.0.12.0) **5** are synthesized and oxidized to give the 'tetraoxa[30]-', 'tetraoxa[34]-', and 'tetraoxa[38]porphyrin' dications **8–10**. The annulenes as well as the 'porphyrins' are mixtures of at least two different configurational isomers, which can be analyzed by <sup>1</sup>H-NMR techniques. Together with systems described already earlier, a complete homologous sequence from tetraepoxy[24]annulene(2.0.2.0) to tetraepoxy[40]annulene(12.1.12.0) and from 'tetraoxa[22]porphyrin(2.0.2.0)'' to 'tetraoxa[38]porphyrin(12.0.12.0)'' dications are available for the first time. The UV/VIS-absorption maxima in the annulene series are shifted to longer wavelengths with an increment of 12 nm per additional C=C bonds, and the  $\Delta\delta$  values of the <sup>1</sup>H-NMR spectra demonstrate a decreasing paratropic character ( $\Delta\delta = 5.97$  (**1**), 2.80 (**3**), and 4.23 ppm (**4**)). The averaged  $\lambda_{\max}$  values of the *Soret* bands of the 'tetraoxaporphyrin' dications show a linear bathochromic shift with an increment  $\Delta\lambda$  of 58 nm per two additional double bonds, the absorptions of the most intensive Q-bands also increase linearly with an increment of ca. 160 nm. The  $\Delta\delta$  values of the <sup>1</sup>H-NMR spectra of the 'tetraoxaporphyrin' dications are increasing with the ring size ( $\Delta\delta = 24.04$  (**7a**) to 25.17 (**9a**) ppm), respectively, decreasing ( $\Delta\delta = 21.55$  (**6**) to 21.50 (**9b**) ppm) with a small maximum of 22.60 ppm for **7b**, depending on the configuration of the isomers. The results confirm the antiaromatic character of the annulenes with up to  $40\pi$  electrons and the aromatic character of the 'tetraoxaporphyrin' dications with up to  $38\pi$  electrons.

---

**1. Einleitung.** – Von *Sondheimer* und Mitarbeitern wurde die homologe Reihe der Annulene vom [14]Annulen [**1**] bis zum [24]Annulen [**1–6**] beschrieben. Nachdem nur für das [18]- und das [22]Annulen, nicht hingegen für die [26]- und [30]Annulene [**7**][**8**]<sup>3)</sup> diatrophe Eigenschaften nachweisbar waren, kamen *Dewar* und *Gleicher* 1965 [**9**] zu dem durch MO-Rechnungen unterstützten Schluss, dass mit dem [22]Annulen die Aromatizität dieser Systeme endet. Diese Annahme ist plausibel, da die konformative Beweglichkeit mit zunehmender Ringgrösse zunimmt, so dass die Planarität als eine der Voraussetzungen für die Gültigkeit der *Hückel*-Regel nicht mehr gegeben ist. Tatsächlich sind die höhergliedrigen Annulene nur noch cyclisch konjugierte Olefine.

---

<sup>1)</sup> Ziffern in Klammern nach einem Namen geben die Zahl der Atome zwischen den Furan- bzw. Pyrrol-Ringen an.

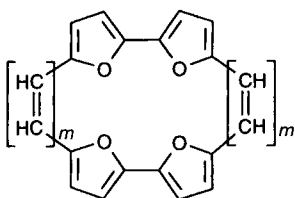
<sup>2)</sup> Bei 'Porphyrin'-Namen bezeichnet die Zahl in eckigen Klammern die Anzahl konjugierter  $\pi$ -Elektronen des Makrocyclus, der die Struktureinheiten =O<sup>+</sup> – bzw. =N – beinhaltet.

<sup>3)</sup> [26]Annulen ist nicht bekannt, ein Trisdehydro[26]annulen ist nicht diatrop [**7**].

Die Grenzen der Gültigkeit der *Hückel*-Regel konnten bei einer Erhöhung der konformativen Stabilität durch den Einbau von Dreifachbindungen oder durch innermolekulare Verbrückung (z. B. *trans*-15,16-Dimethyldihydropyren [10]) deutlich hinausgeschoben werden. So sind nicht nur das 1,2-Didehydro- und 1,2,8,9-Tetradehydro-[14]annulen [11] und 1,2,3,4,7,8,9,10,13,14,15,16-Dodecadehydro[18]annulen [12], sondern auch 1,2,12,13-Tetradehydro[22]annulene [13], 1,2-Didehydro[26]annulene [14] und ein 1,2,16,17-Tetradehydro[30]annulen [15] diatrop.

Mit der Synthese der extrem aufgeweiteten dikationischen aromatischen Porphyrine *N,N',N'',N'''*-Tetramethyl[26]porphyrin(3.3.3.3)<sup>1+2</sup>) [16] und -[34]porphyrin(5.5.5.5)<sup>1+2</sup>) [17] stellte sich vollends die Frage, ob es Grenzen für die *Hückel*-Aromatizität gibt. In diesen Systemen wird die die Aromatizität bedingende Planarität durch den Einbau von Pyrrol-Ringen bewirkt. Bei den zahlreichen inzwischen beschriebenen, aufgeweiteten aromatischen 'Tetraoxaporphyrin'-Dikationen wird die Planarität durch die Furan-Ringe und die dikationische Struktur erreicht [18].

Wir befassen uns in der vorliegenden Arbeit mit der durch die Diatropie definierten Aromatizität in der homologen Reihe aufgeweiteter 'Tetraoxa[4*n* + 2]porphyrin-(*m*.0.*m*.0)<sup>1+2</sup>) 6–10 und der paratropen Antiaromatizität der zugehörigen Tetraepoxy[4*n*]annulene(*m*.0.*m*.0)<sup>1</sup>) 1–5. Wir fragen, wie sich Diatropie und Paratropie dieser Systeme mit zunehmender Ringgrösse entwickeln.



*m* = 1, Tetraepoxy[20]annulene(2.0.2.0) [19]

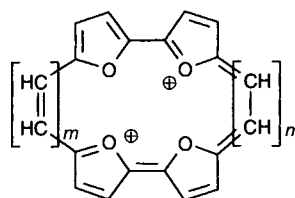
1 *m* = 2, Tetraepoxy[24]annulene(4.0.4.0)

2 *m* = 3, Tetraepoxy[28]annulene(6.0.6.0)

3 *m* = 4, Tetraepoxy[32]annulene(8.0.8.0)

4 *m* = 5, Tetraepoxy[36]annulene(10.0.10.0)

5 *m* = 6, Tetraepoxy[40]annulene(12.0.12.0)



*m* = 1, 'Tetraoxa[18]porphyrin(2.0.2.0)'-Dikation [19]

6 *m* = 2, 'Tetraoxa[22]porphyrin(4.0.4.0)'-Dikation

7 *m* = 3, 'Tetraoxa[26]porphyrin(6.0.6.0)'-Dikation

8 *m* = 4, 'Tetraoxa[30]porphyrin(8.0.8.0)'-Dikation

9 *m* = 5, 'Tetraoxa[34]porphyrin(10.0.10.0)'-Dikation

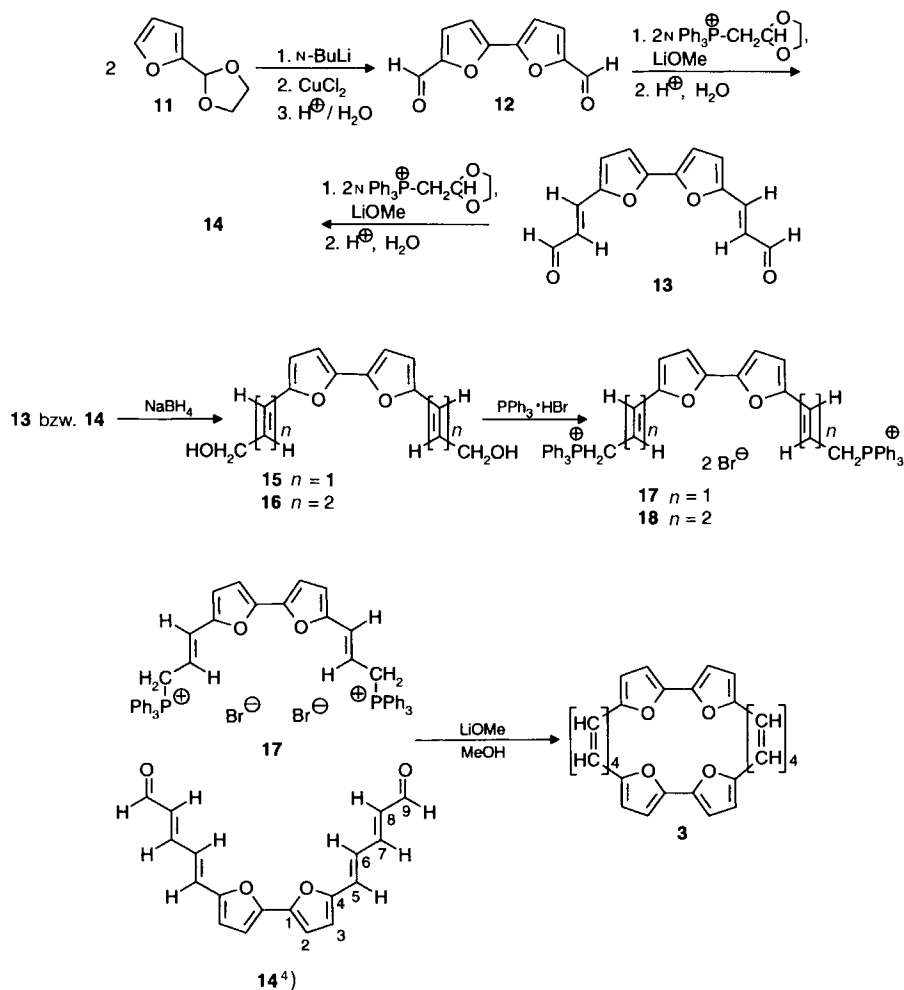
10 *m* = 6, 'Tetraoxa[38]porphyrin(12.0.12.0)'-Dikation

Die spektroskopischen Daten der Tetraepoxyannulene 1–5 und der 'Tetraoxaporphyrin'-Dikationen 6–10 werden im Hinblick auf ihre <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch definierte Paratropie und Diatropie diskutiert. Zunächst wird die Synthese der bislang nicht bekannten Tetraepoxyannulene 3–5 und der zugehörigen Dikationen 8–10 beschrieben.

## 2. Tetraepoxy[32]annulene(8.0.8.0)<sup>1</sup> 3 durch cyclisierende zweifache Wittig-Reaktion.

– Das Annulen 3 ist ebenso wie 1 [20] aus symmetrischen Dialdehyd-Vorstufen durch *McMurry*-Kupplung nicht zugänglich. Wir untersuchten deshalb die cyclisierende zweifache *Wittig*-Reaktion des Dialdehyds 14 mit dem aus dem Bis-phosphonium-Salz 17 erhältlichen Bis-ylid (*Schema 1*). Ausgangspunkt der Synthese des Dialdehyds 14 ist der durch oxidative Kupplung des metallierten 2-(Furan-2-yl)-1,3-dioxolans (11) mit CuCl<sub>2</sub> und anschliessende Hydrolse leicht zugängliche 2,2'-Difuran-5,5'-dicarbaldehyd 12 (Ausbeute 53%) [21]. Durch Vinylogisierung von 12 mit dem aus (1,3-Dioxolan-2-ylme-

Schema 1



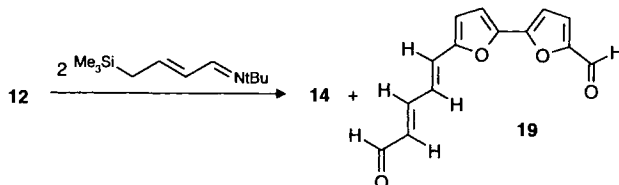
thyl)triphenylphosphonium-bromid mit LiOMe in DMF erzeugten Ylid wird nach anschliessender Hydrolyse (*E,E*)-3,3'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[prop-2-enal] (**13**) erhalten [21] (Ausbeute 62 %). Erneute zweifache Vinylogisierung von **13** mit dem *Wittig*-Reagens ergibt den bislang nicht beschriebenen Dialdehyd **14** in 81 % Ausbeute. Das Vorliegen der (all-*E*)-Anordnung ist <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch durch die für (*E*)-CH=CH charakteristischen Kopplungskonstanten <sup>3</sup>*J*(H,H) = 15,6 Hz belegt.

Das für die cyclisierende, zweifache *Wittig*-Reaktion benötigte Bis-phosphonium-Salz **17** ist nach bereits bekannten Methoden zugänglich [20][23]. Der Dialdehyd **13** wird bei 0° in THF/EtOH 3:1 mit NaBH<sub>4</sub> zum Diol **15** reduziert, das bei der Umsetzung mit Triphenylphosphin-hydrobromid in DMF bei Raumtemperatur das Phosphonium-Salz **17** als hellgelbes Pulver liefert. Analog wird ausgehend vom Dialdehyd **14** über das (all-*E*)-5,5'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[penta-2,4-dien-1-ol] (**16**) das Bis-phosphonium-

Salz **18** erhalten. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **17** und **18** bestätigen, dass die all-(*E*)-Konfiguration der Dialdehyde erhalten geblieben ist.

Beim Versuch, **14** durch eine der *Peterson*-Olefinierung verwandte Reaktion von **12** mit dem *N*-(*tert*-Butyl)- $\gamma$ -(trimethylsilyl)crotonaldimin nach der Methode von *Bellasoud* und Mitarbeitern [22] direkt herzustellen, erhält man ein Produktgemisch von **14** und dem einseitig homologisierten Dialdehyd **19**. Eine chromatographische Trennung gelingt wegen der Schwerlöslichkeit beider Produkte nicht (*Schema 2*).

Schema 2



Die cyclisierende, zweifache *Wittig*-Reaktion erfolgt unter Beachtung des Verdünnungsprinzips durch Zutropfen innerhalb von 12 h einer frisch bereiteten Lösung von LiOMe in MeOH mit Hilfe eines *Mariott*schen Rohres zur Lösung des Dialdehyds **14** und des Bis-phosphonium-Salzes **17** in DMF. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung erhält man ein rotes Öl, das zur Abtrennung von Triphenylphosphin-oxid und oligomeren und polymeren Produkten chromatographiert wird (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dann Hexan/AcOEt 3:1). Das Massenspektrum des erhaltenen metallisch-rotvioletten Pulvers (FD-MS: 472 ( $M^+$ )) bestätigt ebenso wie die im UV/VIS-Spektrum auftretenden charakteristischen Banden bei 378 ( $\epsilon$  112000) und 406 (125000) (*Fig. 1*) die Bildung eines Tetraepoxy[32]annulens(8.0.8.0) **3**. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum belegen die  $\delta$ -Werte der äusseren Perimeterprotonen bei hohem Feld ( $\delta$  5,42–5,78) und der inneren Perimeterprotonen bei tiefem Feld ( $\delta$  8,54–8,88) (*Fig. 2*, *Tab. 1*) den antiaromatischen, paratropen Charakter von **3**. Das linienreiche Spektrum deutet auf das Vorhandensein von zwei chromatographisch nicht trennbaren Isomeren, die durch NOESY- und COSY-Experimente dem (5*E*,7*Z*,9*E*,11*E*,21*E*,23*Z*,25*E*,27*E*)-Tetraepoxy[32]annulen(8.0.8.0) **3a** und

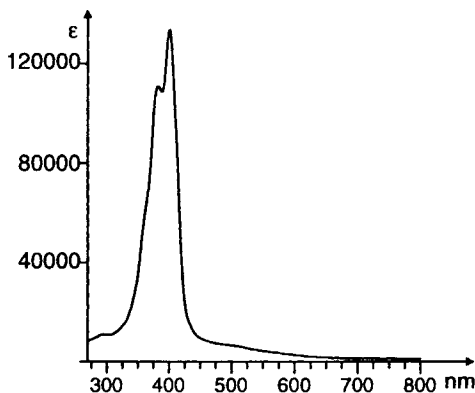
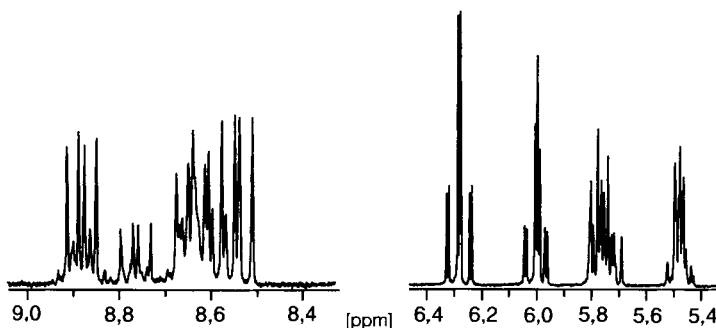


Fig. 1. UV/VIS-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ) von **3**

Fig. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $(\text{D}_8)\text{THF}$ ) des Isomerengemisches **3a/3b**Tab. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (400 MHz,  $(\text{D}_8)\text{THF}$ ) von **3a** und **3b**

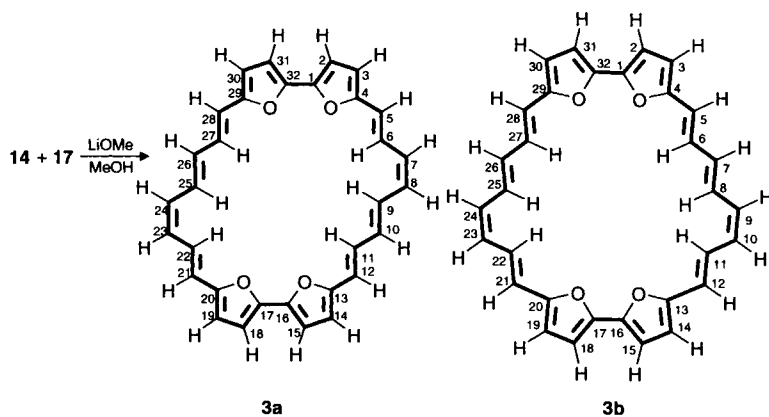
$\delta$ [ppm]	Multiplizität	$^3J(\text{H,H})$ [Hz]	Zuordnung
<b>3a:</b> 8,88	<i>dd</i>	$J(6,7) = 8,4$ , $J(6,5) = 15,1$	H–C(6), H–C(22)
8,64	<i>dd</i>	$J(9,8) = 10,4$ , $J(9,10) = 14,5$	H–C(9), H–C(25)
8,54	<i>dd</i>	$J(11,10) = 11,6$ , $J(11,12) = 15,5$	H–C(11), H–C(27)
6,28	<i>d</i>	$J(2,3) = 3,6$	H–C(2), H–C(15), H–C(18), H–C(31),
5,99	<i>d</i>	$J(3,2) = 3,6$	H–C(3), H–C(14), H–C(19), H–C(30)
5,78	<i>d</i>	$J(12,11) = 15,4$	H–C(12), H–C(28)
5,75	<i>d</i>	$J(5,6) = 15,1$	H–C(5), H–C(21)
5,71	<i>dd</i>	$J(10,9) = 14,6$ , $J(10,11) = 11,7$	H–C(10), H–C(26)
5,42–5,52	<i>m</i>	–	H–C(7), H–C(8), H–C(23), H–C(24)
<b>3b:</b> 8,76	<i>dd</i>	$J(11,10) = 8,4$ , $J(11,12) = 15,1$	H–C(11), H–C(22)
8,56–8,67	<i>m</i>	–	H–C(6), H–C(8), H–C(25), H–C(27)
6,32	<i>d</i>	$J = 3,6$	'innere' Furan-Protonen
6,28	<i>d</i>		
6,04	<i>d</i>	$J = 3,6$	'äussere' Furan-Protonen
5,96	<i>d</i>		
5,78	<i>d</i>	$J(12,11) = 15,1$	H–C(12), H–C(21)
5,77	<i>d</i>	$J(5,6) = 15,1$	H–C(5), H–C(28)
5,72–5,82	<i>m</i>	–	H–C(7), H–C(26)
5,42–5,52	<i>m</i>	–	H–C(9), H–C(10), H–C(23), H–C(24)

dem (5*E*,7*E*,9*Z*,11*E*,21*E*,23*Z*,25*E*,27*E*)-Tetraepoxy[32]annulen(8.0.8.0) **3b** zugeordnet werden können (Schema 3).

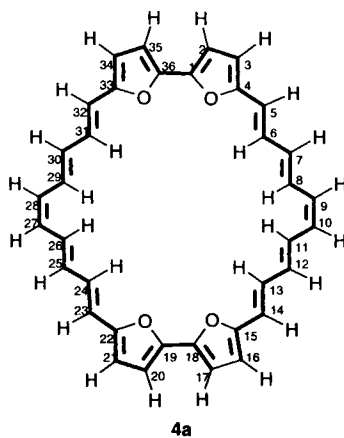
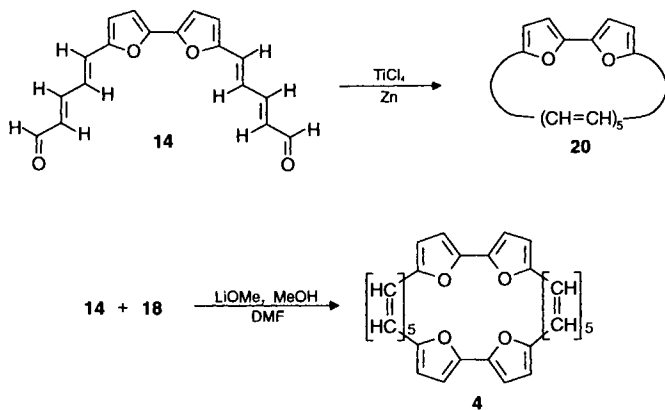
**3. Tetraepoxy[36]annulen(10.0.10.0)<sup>1</sup>.** – Versuche zur Herstellung von Tetraepoxy[36]annulen(10.0.10.0) **4** durch cyclisierende *McMurry*-Dimerisierung [24] des Dialdehyds **14** schlugen fehl, da ausschliesslich die intramolekulare Kupplung zum Diepox[18]annulen(10.0)<sup>1</sup> **20** stattfindet (Schema 4). Über das Diepox[18]annulen(10.0) **20**, seine Isomeren sowie die spektroskopischen und dynamischen Eigenschaften wird an anderer Stelle berichtet [25a].

Bei der cyclisierenden, zweifachen *Wittig*-Reaktion des Dialdehyds **14** mit dem Bisphosphonium-Salz **18** in Analogie zu der oben beschriebenen Synthese des Tetra-

Schema 3



Schema 4



epoxy[32]annulens **3** ist eine intramolekulare Variante ausgeschlossen. Die Umsetzung liefert nach Aufarbeitung ein schimmernd-violettes Pulver, bei dem es sich nach dem Massenspektrum (FD-MS: 524 ( $M^+$ )) um das erwartete Tetraepoxy[36]annulen-(10.0.10.0) **4** handelt (*Schema 4*). Im UV/VIS-Spektrum von **4** (*Fig. 3*) sind die Absorptionsmaxima gegenüber denen von **3** um ca. 20 nm bathochrom verschoben bei gleichzeitiger Zunahme der molaren Extinktion. Das sehr linienreiche  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

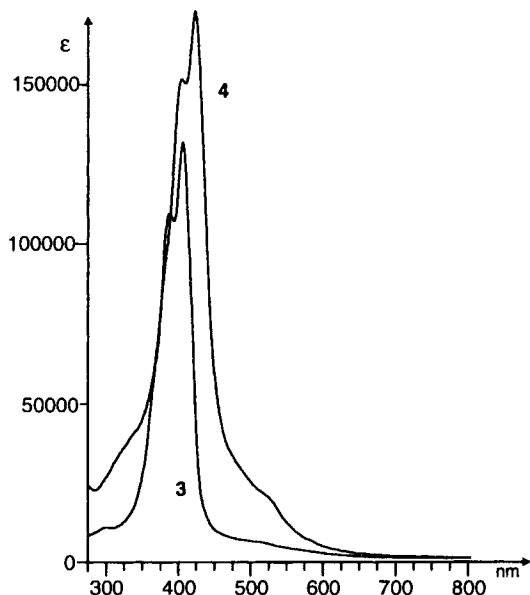
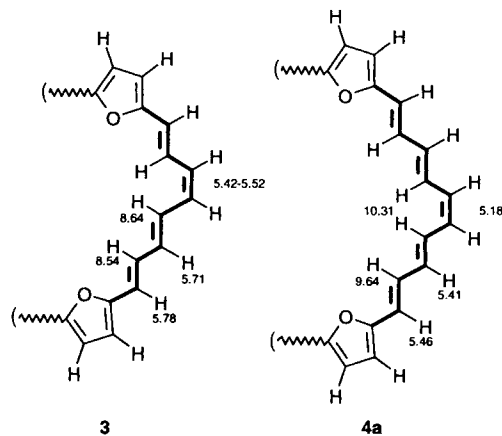


Fig. 3. UV/VIS-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ) von **4**.  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 405 (149 900) und 424 nm (171 300)



(*Fig. 4*) deutet auf das Vorhandensein mehrerer Konfigurationsisomere hin. Die sieben intensivsten Signale können eindeutig der zu erwartenden hochsymmetrischen Struktur **4a** zugeordnet werden (*Tab. 2*). Analog zum niedrigeren homologen Tetraepoxy[28]-

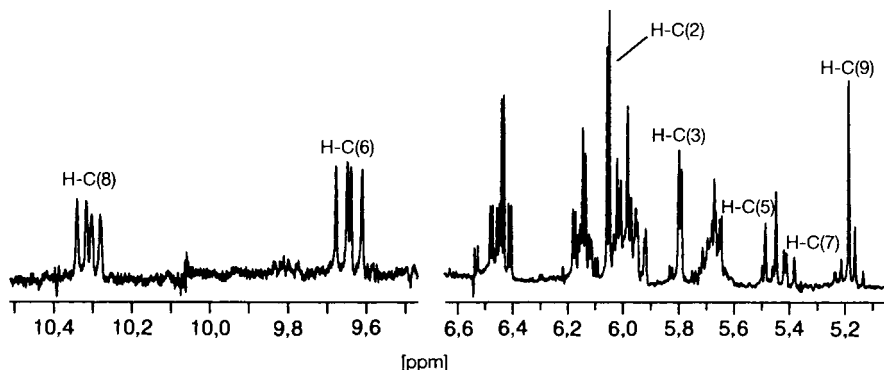


Fig. 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $(\text{D}_8)$ THF) der konfigurationsisomeren Tetraepoxy[36]annulene(10.0.10.0) **4**

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (400,13 MHz,  $(\text{D}_8)$ THF) von (5E,7E,9Z,11E,13E,23E,25E,27E,29E,31E)-Tetraepoxy[36]annulene(10.0.10.0) **4a**

$\delta$ [ppm]	Multiplizität	$^3J(\text{H,H})$ [Hz]	Zuordnung
10,31	<i>dd</i>	$J(8,9) = 8,4$ , $J(8,7) = 15,1$	H–C(8), H–C(11), H–C(26), H–C(29)
9,64	<i>dd</i>	$J(6,7) = 8,5$ , $J(6,5) = 15,1$	H–C(6), H–C(13), H–C(24), H–C(31)
6,04	<i>d</i>	$J(2,3) = 3,6$	H–C(2), H–C(17), H–C(20), H–C(35)
5,78	<i>d</i>	$J(3,2) = 3,6$	H–C(3), H–C(16), H–C(21), H–C(34)
5,46	<i>d</i>	$J(5,6) = 15,1$	H–C(5), H–C(14), H–C(23), H–C(32)
5,41	<i>dd</i>	$J(7,6) = 8,5$ , $J(7,8) = 15,1$	H–C(7), H–C(12), H–C(25), H–C(30)
5,18	<i>m</i>	–	H–C(9), H–C(10), H–C(27), H–C(28)

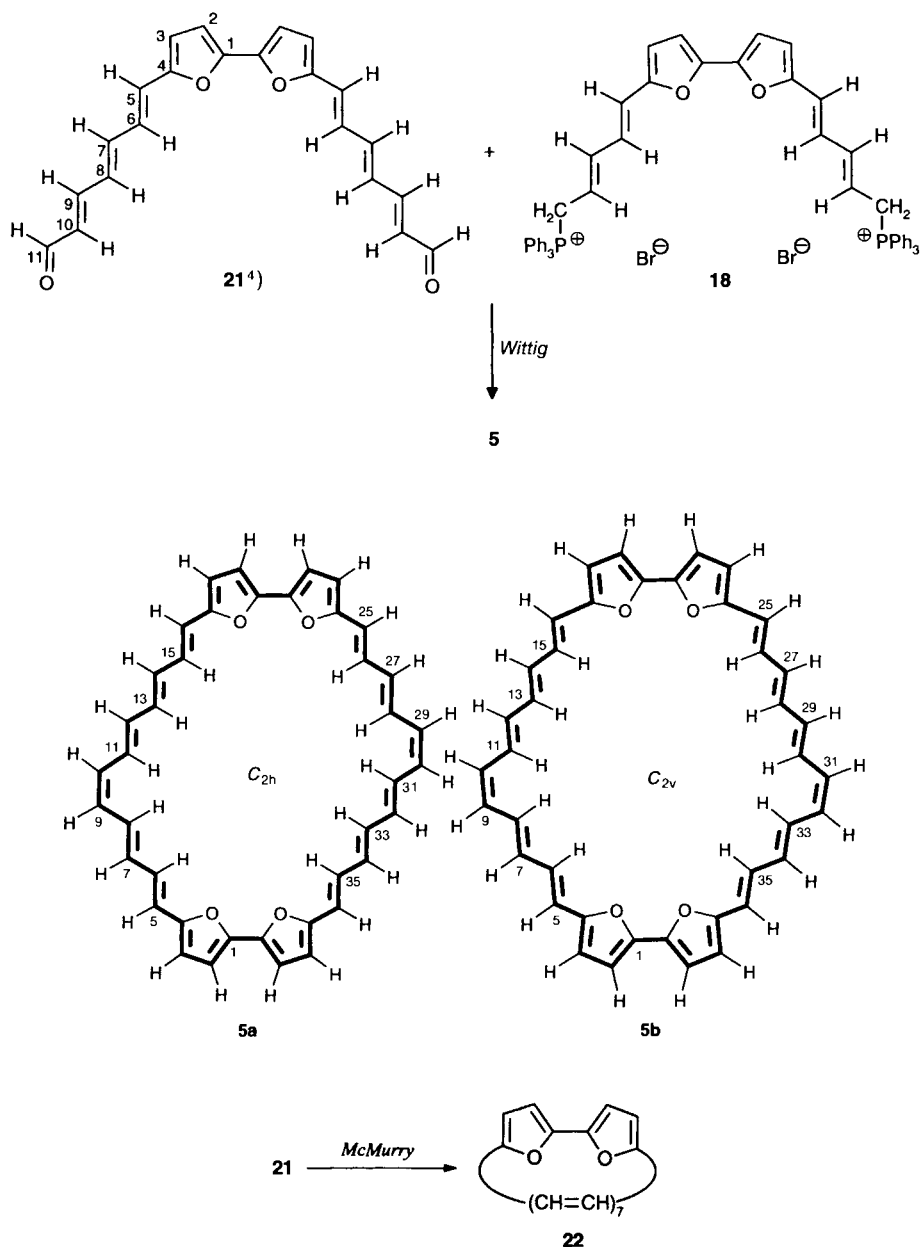
annulen(6.0.6.0) **2** [21] erfolgt auch hier die Cyclisierung unter Erhalt der Konfiguration der Edukte. Die Zuordnung der Signalgruppen durch COSY- bzw. NOESY-Experimente war wegen der Schwerlöslichkeit von **4** nicht möglich. Sie gelang nur durch einen Vergleich der  $\delta$ -Werte mit den Werten der niedrigeren Homologen **2** und **3**, wobei nicht absolute Werte miteinander verglichen wurden, sondern vielmehr geometrie-abhängige Trends.

So zeigt sich beispielsweise, dass die 'inneren' Furan-Protonen von **4a** (H–C(2), H–C(35), H–C(17), H–C(20)) gegenüber den 'äusseren' zu immer tieferem Feld verschoben werden. Die Verschiebungen der inneren Perimeterprotonen im (Z,E,E)-Teil der Tetraendiy-Brücken von **3** und **4a** nehmen in der Richtung (Z,E,E) ab ( $\delta$  8,64  $\rightarrow$  8,54 (**3**) bzw. 10,31  $\rightarrow$  9,64 (**4a**)), während die der äusseren Perimeterprotonen in gleichem Masse zunehmen ( $\delta$  5,42  $\rightarrow$  5,78 (**3**) bzw. 5,18  $\rightarrow$  5,46 (**4a**)).

**4. Tetraepoxy[40]annulene(12.0.12.0)<sup>1</sup> 5.** – Die Strategie für die Synthese von **5** ist die zweifache, cyclisierende Wittig-Reaktion von **21** mit dem Bis-phosphonium-Salz **18** (Schema 5). Der Dialdehyd **21** wird aus dem Dialdehyd **14** durch eine zweifache Wittig-Reaktion mit (1,3-Dioxan-2-ylmethyl)triphenylphosphonium-bromid erhalten, wobei nach hydrolysierender Aufarbeitung das erhaltene Bis-dioxolan mit 10% HCl-Lösung hydrolysiert wird. Die weitere Aufarbeitung liefert **21** als dunkelviolett Pulver in 81% Ausbeute.



Schema 5



Das Vorliegen der (all-*E*)-Anordnung in **21** wird  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch durch die für (*E*)-Doppelbindungen charakteristischen Kopplungskonstanten  $^3J(5,6)$ ,  $^3J(7,8)$ ,  $^3J(9,10)$  von 14–15 Hz belegt<sup>4)</sup> (s. *Exper. Teil*). Die im COSY-Spektrum von **21** beobachtbaren Kreuzpeaks erlauben, ausgehend vom Formyl-Proton  $\text{H}-\text{C}(1)$ , die

<sup>4)</sup> Numerierung willkürlich; für systematischen Namen, s. *Exper. Teil*.

Zuordnung von H–C(10), H–C(9), H–C(8) und H–C(7). Durch die Vergrößerung des Bereiches zwischen 6,8 und 7,0 ppm gelingt die Zuordnung der übrigen Signalgruppen. Zur Überprüfung der getroffenen Zuordnung wird das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit WIN-DAISY [26] simuliert (s. Fig. 5), wobei eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum erzielt wird. Man erkennt in Fig. 5 ein *dd* für H–C(7) bei 7,02 ppm mit  $J(7,6) = 10,7$  Hz und  $J(7,8) = 14,1$  Hz (C(7)=C(8)(*E*)). Für H–C(6) ergibt sich ein *dd*, bei dem einer der mittleren Peaks eine sehr geringe Intensität besitzt und dessen Zuordnung erst durch einen Vergleich mit dem kalkulierten Spektrum möglich wird. Das für H–C(5) zu erwartende *d* erscheint bei 6,84 ppm mit einer Kopplungskonstante von 14,2 Hz. Das Signal wird durch das benachbarte Furan-H-Signal bei 6,85 ppm halbseitig überdeckt. Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten gelingt durch die Aufnahme eines C,H-Korrelationsspektrums (s. *Exper. Teil*).

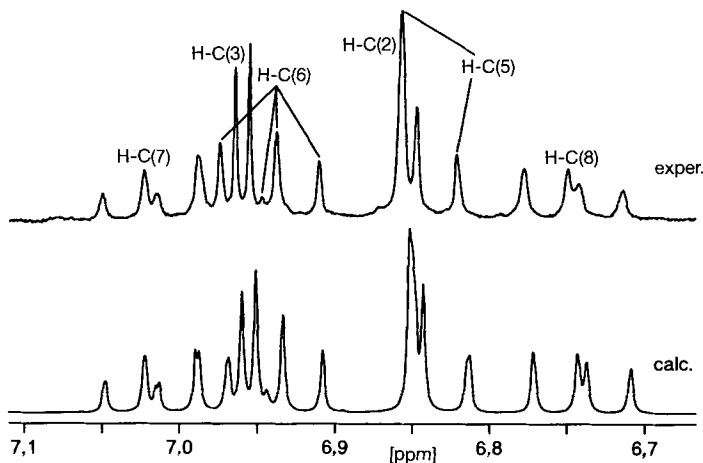


Fig. 5. Vergleich des experimentellen mit dem berechneten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **21**<sup>4)</sup>

Die *McMurry*-Reaktion des Dialdehyds **21** verläuft nicht intermolekular zu einem Tetraepoxy[44]annulen(14.0.14.0); in einer intramolekularen Kondensation entsteht das Diepoxy[22]annulen(14.0) **22** (metallisch-glänzende, rotviolette Kristalle, Schmp. 157°; *Schema 5*), über das gesondert berichtet wird [25b].

Die cyclisierende *Wittig*-Reaktion des Dialdehyds **21** mit dem Bis-phosphonium-Salz **18** analog der Synthese von **3** (s. *Kap. 2*) liefert das erwartete Tetraepoxy[40]annulen-(12.0.12.0) **5** in 1% Ausbeute als metallisch-rotviolett Pulver (*Schema 5*). Das Massenspektrum (FD-MS: 576 (100,  $M^+$ )) bestätigt, ebenso wie die im UV/VIS-Spektrum auftretenden Banden bei 423 und 444 nm, die Bildung von **5** (Fig. 6); die  $\lambda_{\text{max}}$ -Werte sind dabei gegenüber dem niedrigeren Homologen Tetraepoxy[36]annulen(10.0.10.0) **4** um ca. 20 nm bathochrom verschoben. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5** konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht registriert werden. Das UV/VIS-Spektrum mit den starken Absorptionsmaxima bei 423 und 444 nm erlaubt aber die Annahme, dass **5** ein antiaromatisches System ist. Analog zum Tetraepoxy[32]annulen(8.0.8.0) (**3**) sollte **5** hauptsächlich in der (5*E*,7*E*,9*Z*,11*E*,13*E*,15*E*,25*E*,27*E*,29*Z*,31*E*,33*E*,35*E*)-Konfiguration **5a** mit  $C_{2h}$ -Symmetrie bzw. in der (5*E*,7*E*,9*Z*,11*E*,13*E*,15*E*,25*E*,27*E*,29*E*,31*Z*,33*E*,35*E*)-Konfiguration **5b** mit  $C_{2v}$ -Symmetrie vorliegen (Bildung aus **21** und **18** ohne Konfigurationsänderung).

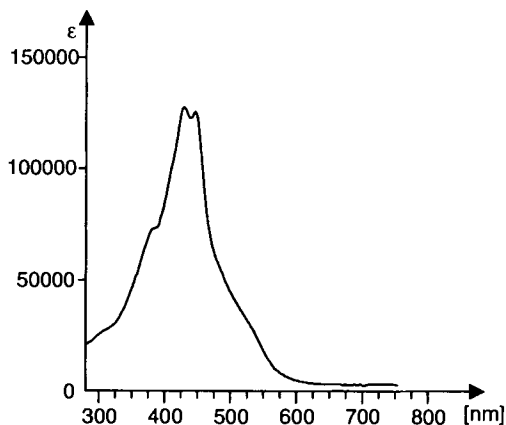


Fig. 6. UV/VIS-Spektrum von **5** ( $\text{CHCl}_3$ ).  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) 423 (125 300) und 444 (122 900) nm.

**5. AM1-Rechnungen zu den konfigurationsisomeren Annulenen 3, 4 und 5.** – AM1-Berechnungen [27] bestätigen die oben beschriebenen experimentellen Befunde. Demnach ist **3a** um 0,69 kcal/mol energieärmer als **3b** (Fig. 7). Alle weiteren denkbaren Konfigurationsisomere besitzen höhere Standardbildungsenthalpien. Von den semiempirisch be-

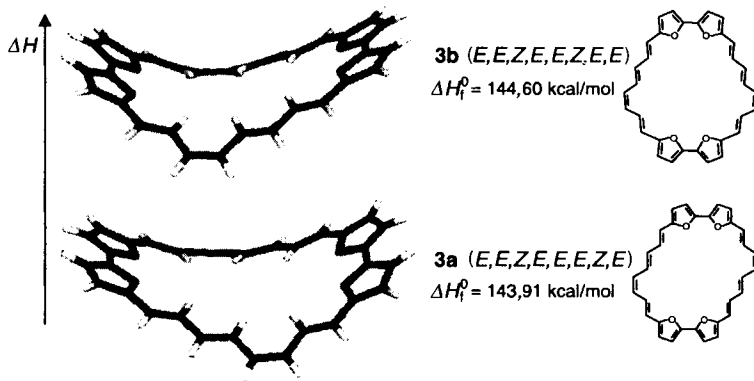


Fig. 7. AM1-Berechnete Konfigurationsisomere von **3**

rechneten Konfigurationsisomeren **4** repräsentiert **4a** die energieärmste Konfiguration (Fig. 8). Auf AM1-Berechnungen zum Tetraepoxy[40]annulen(12.0.12.0) **5** wurde wegen des sehr hohen Zeitaufwandes verzichtet.

**6. Vergleich der UV/VIS- und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der homologen Reihe vom Tetraepoxy[20]annulen(2.0.2.0) bis zum Tetraepoxy[40]annulen(12.0.12.0) 5.** – 6.1. *UV/VIS-Spektren.* Das Tetraepoxy[20]annulen(2.0.2.0) und die Tetraepoxyannulene **1–5** repräsentieren die erste lückenlose homologe Reihe unter den bislang bekannten Tetraepoxyannulenen vom  $20\pi$ - bis zum  $40\pi$ -System. Ähnlich den *Soret*-Banden der Porphyrine, der Porphyrin-Dikationen und der ‘Tetraoxaporphyrin’-Dikationen be-

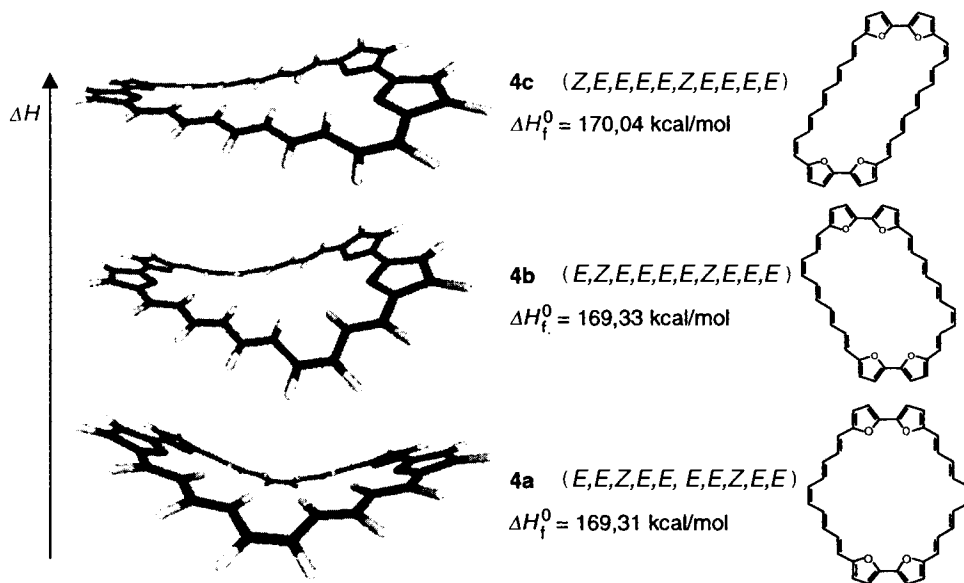


Fig. 8. AM1-Berechnete Konfigurationsisomere von 4

Tab. 3. UV/VIS-Spektren von Tetraepoxy[20]annulen(2.0.2.0) und von 1–5

Verbindung	Zahl der $\pi$ -Elektronen	$\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )
Tetraepoxy[20]annulen(2.0.2.0)	20	303 (85 000), 307 (84 000), 317 (126 000) ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )
<b>1</b>	24	333 (72 500), 349 (88 500) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
<b>2</b>	28	358 (69 200), 373 (88 200) ( $\text{CHCl}_3$ )
<b>3</b>	32	378 (112 000), 406 (125 000) ( $\text{CHCl}_3$ )
<b>4</b>	36	405 (149 900), 424 (171 300) ( $\text{CHCl}_3$ )
<b>5</b>	40	423 (125 300), 444 (122 900) ( $\text{CHCl}_3$ )

sitzen die zugehörigen Annulene eine Doppelbande relativ hoher molarer Extinktion, die mit zunehmender Aufweitung des Systems bathochrom verschoben wird. In Tab. 3 sind die UV/VIS-Spektren von Tetraepoxy[20]annulen(2.2.2.2) und den Tetraepoxyannulenen 1–5 aufgelistet. Wenn man die Mittelwerte der beiden Absorptionsmaxima gegen die Gesamtzahl der Doppelbindungen im Ring aufträgt (Fig. 9), erhält man eine Gerade mit einem Inkrement von ca. 12 nm/Doppelbindung. Innerhalb der homologen Reihe besitzt das Inkrement im Gegensatz zu den Polyenen [28] nahezu konstante Werte. Auch wenn der Wert deutlich kleiner ist, erinnern diese Verhältnisse an die Lichtabsorption der Polymethincyanine ( $\lambda_{\max} = kn + k'$ ) [29], deren Absorptionsmaxima ebenfalls proportional der Zahl der Doppelbindungen sind.

6.2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Die aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ermittelten  $\Delta\delta$ -Werte (Differenz der gemittelten  $\delta$ -Werte der inneren und äusseren Perimeterprotonen der Tetraepoxy[24]- bis -[36]annulene(*m*.0.*m*.0), *m* = 4, 6, 8 und 10, belegen die Paratropie der

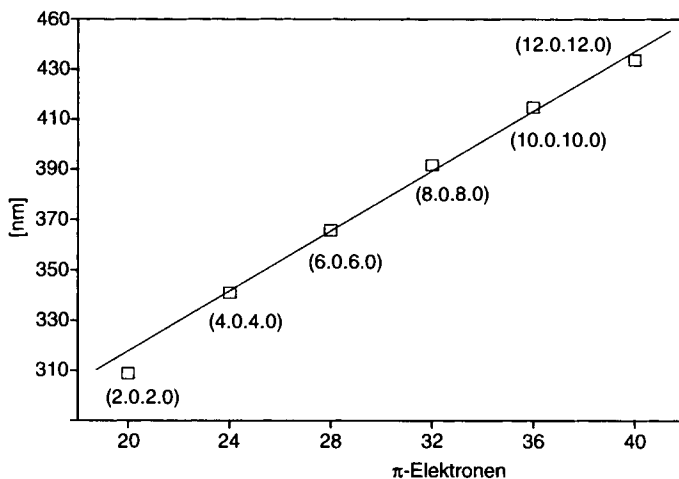


Fig. 9.  $\lambda_{\max}$ -Werte der Tetraepoxyannulene 1–5 in Abhängigkeit von der Gesamtzahl der  $\pi$ -Elektronen

Tab. 4.  $\Delta\delta$ -Werte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Tetraepoxyannulene 1–5

Annulen	$\Delta\delta$ [ppm]	$\Delta\delta'$ <sup>a</sup> [ppm]	Annulen	$\Delta\delta$ [ppm]
<b>1a</b> (E,Z,Z,E)-[24]-(4.0.4.0) [20]	6,20	5,97	(E,Z,E,Z)-[24]-(2.2.2.2) [30]	7,08
<b>1b</b> (Z,E,Z,E)-[24]-(4.0.4.0) [20]	7,02	6,68	–	–
<b>2</b> (E,Z,E,E,Z,E)-[28]-(6.0.6.0) [21]	4,74	4,16	[28]-(4.2.4.2) [23]	5,17
<b>3a</b> (E,Z,E,E,E,Z,E,E)-[32]-(8.0.8.0)	3,02	2,74	[32]-(4.4.4.4) [31]	3,74
<b>3b</b> (E,E,Z,E,E,Z,E,E)-[32]-(8.0.8.0)	3,01	2,80	[32]-(6.2.6.2) [31]	3,62
<b>4</b> (E,E,Z,E,E,E,E,Z,E,E)-[36]-(10.0.10.0)	4,30	4,23	[36]-(6.4.6.4) [31]	2,51

<sup>a</sup>)  $\Delta\delta'$ -Werte unter Einbeziehung der Furan-Protonen.

Tetraepoxyannulene (*m.0.m.0*) 1–4 (Tab. 4 und Fig. 10). Die Abnahme der  $\Delta\delta$ -Werte mit zunehmender Ringgrösse als Ergebnis abnehmender Planarität entspricht der Erwartung. Die wiederansteigenden  $\Delta\delta$ -Werte beim Tetraepoxy[36]annulen(10.0.10.0) 4 sind überraschend; da die entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Daten nicht abgesichert sind, sollte dieser Befund aber nicht überbewertet werden. Da beim Tetraepoxy[40]annulen-(12.0.12.0) 5 wegen der praktischen Unlöslichkeit die weitere Entwicklung der Paratropie nicht absehbar ist, ist zur Verbesserung der Löslichkeit die Synthese des Octaethyl-Derivats von 5 in Arbeit.

**7. ‘Tetraoxa[30]-’, ‘Tetraoxa[34]-’ und ‘Tetraoxa[38]porphyrin’-Dikationen<sup>2</sup>). – 7.1. ‘Tetraoxa[30]porphyrin(8.0.8.0)’-bis(trifluoroacetat)<sup>1</sup>)<sup>2</sup> 8.** Die Oxidation des Annulens 3 gelingt mit DDQ (= 4,5-Dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dien-1,2-dicarbonitril) in  $\text{CHCl}_3$  oder THF bei Raumtemperatur [21]. Das durch Umfällen aus  $\text{CF}_3\text{COOH}$  erhältliche metallisch-grün schimmernde ‘Tetraoxa[30]porphyrin(8.0.8.0)’-Dikation 8 löst sich in  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , MeCN und  $\text{MeNO}_2$  oder konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit tiefvioletter

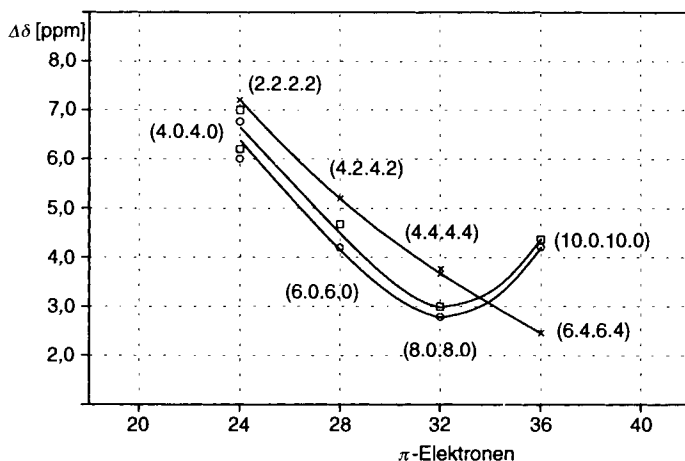
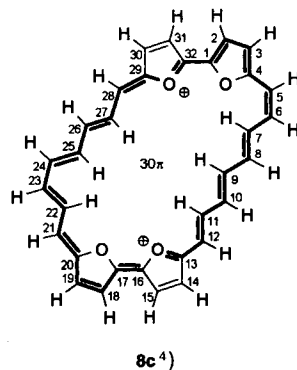
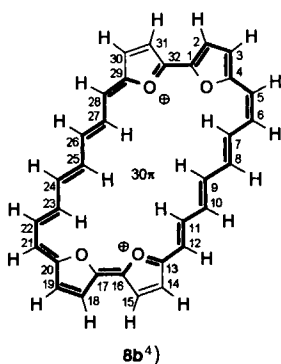
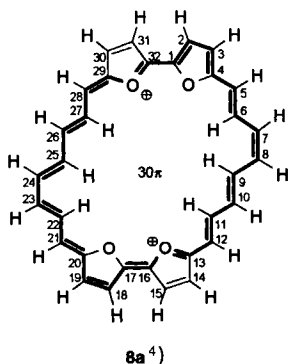
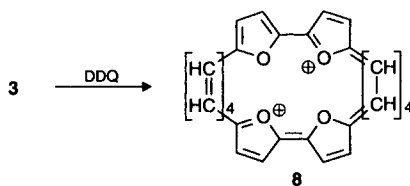


Fig. 10. Abhängigkeit der  $\Delta\delta$ -Werte der Tetraepoxyannulene(m.0.m.0) 1–4 von der Ringgrösse. Zum Vergleich sind die Werte von Tetraepoxy[24]annulen(2.2.2.2), von Tetraepoxy[28]annulen(4.2.4.2), von Tetraepoxy[32]annulen(4.4.4.4) und -(6.2.6.2) sowie von Tetraepoxy[36]annulen(6.4.6.4) angegeben.  $\square$  =  $\Delta\delta$ -Werte,  $\circ$  =  $\Delta\delta'$ -Werte.

Farbe (Schema 6). Das UV/VIS-Spektrum (Fig. 11) bestätigt mit den intensiven *Soret*-Banden bei 540 und 563 nm die Bildung von **8**.

Im Hochfeldteil des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **8** findet man bei  $-8,5$  bis  $-10,5$  ppm zwölf Signalgruppen als pseudo-*t* (Fig. 12). Jeweils drei von ihnen können aufgrund der

Schema 6



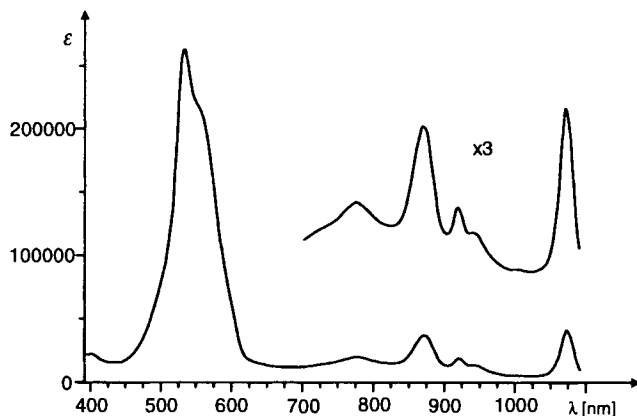


Fig. 11. UV/VIS-Spektrum ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) von **8**.  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 540 (261 400), 563 (sh, 209 500), 782 (20 200), 875 (33 800), 928 (18 900), 1079 (41 300) nm.

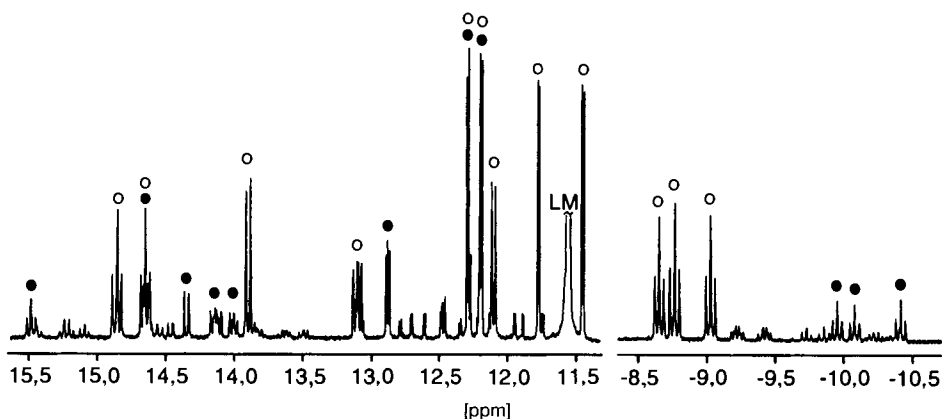


Fig. 12.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOD}$ ) von **8a** (●) und **8b** (○). LM: Lösungsmittel.

unterschiedlichen Intensitäten, sowie mit Hilfe von COSY- und NOESY-Experimenten den Dikationen **8a** und **8b** zugeordnet werden. Die weiteren sechs Signale sind wegen gleicher geringerer Intensität der Signale einem unsymmetrischen Dikation zuzuordnen. Im Tieffeldbereich von 11,5 bis 15,5 ppm beobachtet man unter anderem 16 Furan-Signale, von denen jeweils acht ebenfalls eindeutig den Isomeren **8a** und **8b** mit (*E,Z,E,E,E,Z,E,E*)- bzw. (*Z,E,E,E,Z,E,E,E*)-Konfiguration zugeordnet werden können (Tab. 5). Während das Annulen **3a** bei der Oxidation mit DDQ ohne Konfigurationsänderung in das Dikation **8a** übergeht, unterliegt das (*E,E,Z,E,E,Z,E,E*)-Annulen **3b** jeweils zwei (*Z*) → (*E*)- und (*E*) → (*Z*)-Isomerisierungen zum (*Z,E,E,E,Z,E,E,E*)-Dikation **8b**. Neben den im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Isomerengemisches **8** (Fig. 12) beobachteten 16 Furan-Signalen der Isomeren **8a** und **8b** werden die verbleibenden *AB*-Systeme aufgrund gleicher geringer Intensitäten und der zu beobachtenden Kreuzpeaks in den COSY- und NOESY-Experi-

Tab. 5.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (400,13 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOD}$ ) von **8a** und **8b**

$\delta$ [ppm]	Multiplizität	$^3J(\text{H,H})$ [Hz]	Zahl der Protonen	Zuordnung
15,51	'r'	$J(10,11) = 13,0$ , $J(10,9) = 12,5$	2	H–C(10)
14,67	d	$J(12,11) = 13,3$	2	H–C(12)
14,37	d	$J(5,6) = 13,4$	2	H–C(5)
14,16	dd	$J(8,9) = 13,3$ , $J(8,7) = 13,4$	2	H–C(8)
14,03	dd	$J(7,8) = 9,5$ , $J(7,6) = 13,3$	2	H–C(7)
12,91	d	$J(15,14) = 4,6$ (Furan)	2	H–C(15)
12,90	d	$J(2,3) = 4,6$ (Furan)	2	H–C(2)
12,30	d	$J(14,15) = 4,6$ (Furan)	2	H–C(14)
12,24	d	$J(3,2) = 4,6$ (Furan)	2	H–C(3)
– 9,95	'r'	$J(11,14) = 13,5$ , $J(11,10) = 13,2$	2	H–C(11)
– 10,08	'r'	$J(9,10) = 13,1$ , $J(9,8) = 12,9$	2	H–C(9)
– 10,42	'r'	$J(6,5) = 13,6$ , $J(6,7) = 13,7$	2	H–C(6)
14,88	'r'	$J(10,9) = 12,5$ , $J(10,11) = 13,0$	2	H–C(10)
14,67	'r'	$J(8,9) = 12,9$ , $J(8,7) = 13,4$	2	H–C(8)
13,93	d	$J(12,11) = 13,6$ ( <i>trans</i> )	2	H–C(12)
13,13	dd	$J(6,5) = 10,3$ , $J(6,7) = 13,7$	2	H–C(6)
12,32	d	$J(15,14) = 4,6$ (Furan)	2	H–C(15)
12,22	d	$J(2,3) = 4,6$ (Furan)	2	H–C(2)
12,13	d	$J(5,6) = 10,1$ ( <i>cis</i> )	2	H–C(5)
11,80	d	$J(14,15) = 4,6$ (Furan)	2	H–C(14)
11,48	d	$J(3,2) = 4,6$ (Furan)	2	H–C(3)
– 8,66	'r'	$J(9,8) = 13,0$ , $J(9,10) = 12,5$	2	H–C(9)
– 8,77	'r'	$J(11,10) = 13,2$ , $J(11,12) = 13,3$	2	H–C(11)
– 9,03	'r'	$J(7,8) = 13,4$ , $J(7,6) = 13,3$	2	H–C(7)

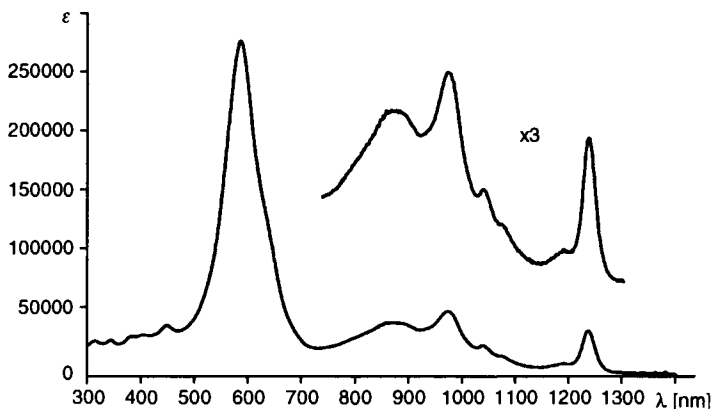
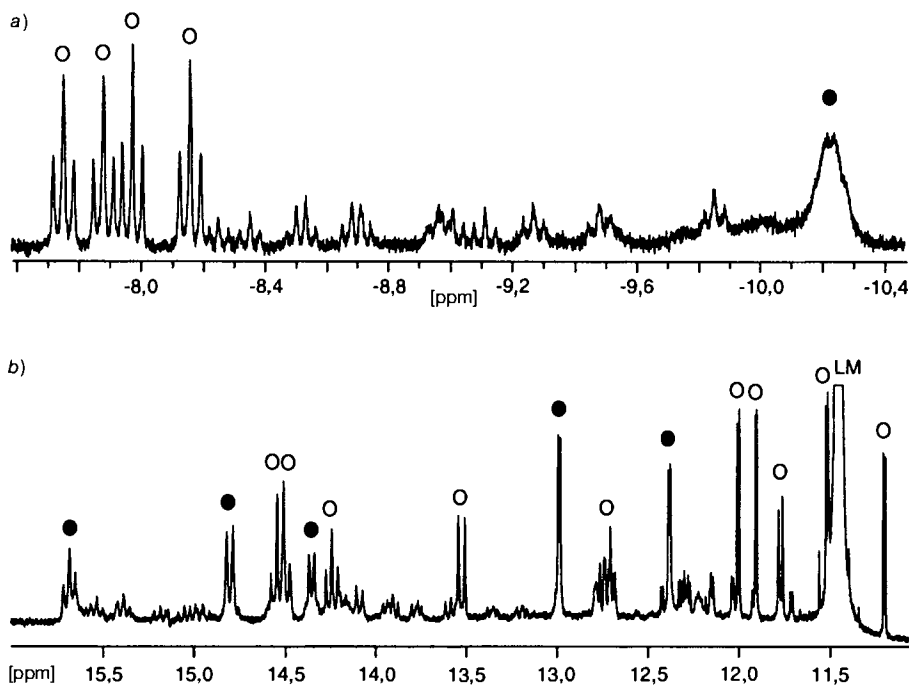
menten einem Dikation mit  $C_1$ -Symmetrie, wahrscheinlich **8c** mit (*Z,E,E,E,E,Z,E,E*)-Konfiguration, zugeordnet.

Die Oxidation des Gemisches der Konfigurationsisomeren **3a** und **3b** mit DDQ liefert somit drei konfigurationsisomere aromatische 'Porphyrin'-Dikationen **8a**, **8b** und **8c** im Verhältnis von ca. 3:8:1. Diese Verhältnisse sind weitgehend in Übereinstimmung mit der Chemie der Tetraepoxy[28]annulene(6.0.6.0) **2** [21]. Die Bildung der (*Z,E,E,E,E,Z,E,E*)- und (*Z,E,E,E,E,Z,E,E*)-Dikationen **8b** bzw. **8c** aus **3a/3b** setzt mehrere (*E*)/(*Z*)-Isomerisierungen voraus, die wahrscheinlich auf den Radikalkation-Zwischenstufen während der Oxidation stattfinden. Die Verhältnisse sind vergleichbar der Oxidation von (*E,Z,E,E,E,Z,E*)-Tetraepoxy[28]annulene(6.0.6.0) **2** zu den (*E,Z,E,E,E,Z,E*)- und (*Z,E,E,E,E,Z,E*)-Tetraoxa[26]porphyrin(6.0.6.0)'-Dikationen **7a** bzw. **7b** [21]. Alle drei beobachteten Dikationen **8a–c** sind diatrop und somit aromatisch.

7.2. 'Tetraoxa[34]porphyrin(10.0.10.0)'-bis(trifluoroacetat)<sup>1)2)</sup> (**9**). Die Oxidation des Annulens **4** wurde wie bei **3** mit DDQ durchgeführt. Das UV/VIS/NIR-Spektrum des Bis-trifluoroacetats **9** zeigt die für Porphyrine charakteristische *Soret*-Bande bei 585 (283 300) nm sowie mehrere Q-Banden bei 865 (41 500), 972 (51 800), 1037 (21 700), 1081 (11 700), und 1236 (34 500) nm. Die Q-Bande bei 1236 nm ist die längstwellige, die bei 'Tetraoxaporphyrin'-Dikationen bislang beobachtet wurde (Fig. 13).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **9** in  $\text{CF}_3\text{COOD}$  deutet auf zwei Hauptprodukte sowie mehrere konfigurationsisomere Nebenprodukte hin (Fig. 14). Durch den Vergleich der Verschiebungen mit denen der niederen homologen Dikationen **7** und **8** lassen sich die

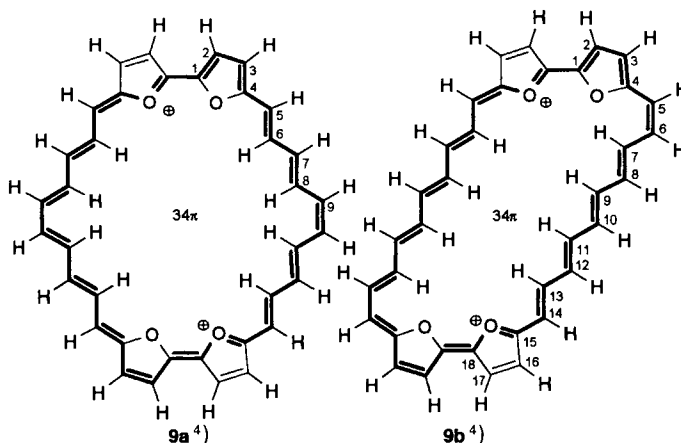


Fig. 13. UV/VIS-Spektrum ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) von **9**Fig. 14. a) Ausschnitt aus dem Hochfeldteil und b) Ausschnitt aus dem Tieffeldteil des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (400 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOD}$ ) von **9a** (●) und **9b** (○). LM: Lösungsmittel.

intensivsten Signalgruppen den Strukturisomeren **9a** und **9b** zuordnen (Tab. 6). Die breiten Signale des Dikations **9a** bei hohem Feld rühren möglicherweise von Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen her, die im Ring eingeschlossen sind. Eine Rotation von (*E*)-Bindungen im Perimeter kann ausgeschlossen werden, da alle  $\sigma$ -Bindungen partiellen Doppelbindungscharakter besitzen.

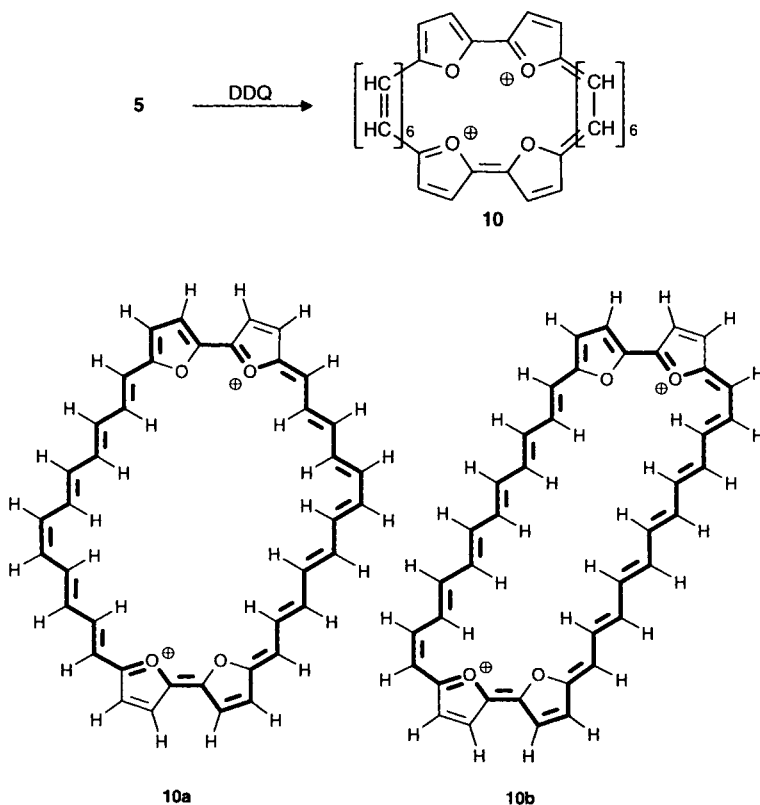
Tab. 6.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (400,13 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOD}$ ) von **9a** und **9b**

$\delta$ [ppm]	Multiplizität	$^3J(\text{H,H})$ [Hz]	Zahl der Protonen	Zuordnung
15,68	't'	$J(7,8) = 12,8$ , $J(7,6) = 13,8$ ( <i>trans</i> )	4	H–C(7)
14,80	d	$J(5,6) = 13,6$ ( <i>trans</i> )	4	H–C(5)
14,35	d	$J(9,8) = 11,4$	4	H–C(9)
12,98	d	$J(2,3) = 4,4$	4	H–C(2)
12,38	d	$J(3,2) = 4,3$	4	H–C(3)
– 10,15– – 10,30	m	–	8	H–C(6), H–C(8)
14,54	't'	$J(12,13) = 13,5$ , $J(12,11) = 12,7$	2	H–C(12)
14,51	't'	$J(10,11) = 13,5$ , $J(10,9) = 12,8$	2	H–C(10)
14,24	't'	$J(8,9) = 12,9$ , $J(8,7) = 13,3$	2	H–C(8)
13,52	d	$J(14,13) = 13,6$ ( <i>trans</i> )	2	H–C(14)
12,73	dd	$J(6,7) = 13,8$ , $J(6,5) = 9,7$	2	H–C(6)
12,00	d	$J(17,16) = 4,5$ (Furan)	2	H–C(17)
11,90	d	$J(2,3) = 4,5$ (Furan)	2	H–C(2)
11,77	d	$J(5,6) = 9,7$ ( <i>cis</i> )	2	H–C(5)
11,52	d	$J(17,16) = 4,6$ (Furan)	2	H–C(16)
11,20	d	$J(3,2) = 4,5$ (Furan)	2	H–C(3)
– 7,76	't'	$J(9,10) = 12,8$ , $J(9,8) = 12,9$	2	H–C(9)
– 7,88	't'	$J(11,12) = 12,7$ , $J(11,10) = 13,5$	2	H–C(11)
– 7,98	't'	$J(13,14) = 13,3$ , $J(13,12) = 13,5$	2	H–C(13)
– 8,16	't'	$J(7,8) = 13,3$ , $J(7,6) = 13,8$	2	H–C(7)



7.3. 'Tetraoxa[38]porphyrin(12.0.12.0)'-bis(trifluoracetat) $^{1)2)}$  (**10**). Die Oxidation des Annulens **5** gelingt mit DDQ in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder THF bei Raumtemperatur. Das durch Umfällen aus  $\text{CF}_3\text{COOH}$  erhältliche schwarze 'Tetraoxa[38]porphyrin(12.0.12.0)'-Dikation **10** löst sich in  $\text{CF}_3\text{COOH}$  oder konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur wenig mit tiefblauer Farbe. Nach dem Umlösen aus  $\text{CF}_3\text{COOH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erhält man **10** als schwarzes amorphes Pulver. Das Massenspektrum bestätigt die Bildung von **10** (ESI-MS ( $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{MeCN}$  7:3): 576 (16,  $M^+$ )) (Schema 7).

Schema 7



Das UV/VIS/NIR-Spektrum von **10** (Fig. 15) zeigt sowohl für die *Soret*-Bande wie für die *Q*-Banden die längstwelligen Absorptionsmaxima, die je für ein 'Tetraoxaporphyrin'-Dikation beobachtet wurden. Da die  $\lambda_{\text{max}}$ -Werte sowohl der *Soret*- wie der längstwelligen, intensivsten *Q*-Bande im linearen Anstieg in der homologen Reihe liegen (Fig. 16 und 17), ist die Annahme erlaubt, dass in **10** das am stärksten aufgeweitete, diatrophe aromatische System vorliegt. Diese Feststellung ist wichtig, da wegen der Schwerlöslichkeit von **10** keine befriedigenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erhalten werden. Wir nehmen in Anlehnung an die 'Tetraoxa[30]porphyrin'-Dikationen(8.0.8.0) **8** an, dass in **10** die (*E,E,Z,E,E,E,E,E,Z,E,E,E*)- und (*Z,E,E,E,E,E,Z,E,E,E,E,E*)-Isomeren **10a** bzw. **10b** vorliegen.

**8. Vergleich der UV/VIS/NIR- und der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der homologen Reihe vom 'Tetraoxa[18]porphyrin(2.0.2.0)'**- bis zum 'Tetraoxa[38]porphyrin(12.0.12.0)'**-Dikation** **10**<sup>1)2)</sup>. – In Tab. 7 sind die UV/VIS/NIR-Daten von Tetraoxaporphycen-Dikation ('Tetraoxa[18]porphyrin(2.0.2.0)')-Dikation) und den 'Tetraoxaporphyrin'-Dikationen **6–10** aufgelistet. Die in Fig. 16 graphisch dargestellten Lagen der gemittelten Absorptionsmaxima der *Soret*-Banden in der homologen Reihe zeigen einen klaren, linearen Zusammenhang, die bathochrome Verschiebung  $\Delta\lambda$  in der Reihe der 'Porphyrin'-Dikat-

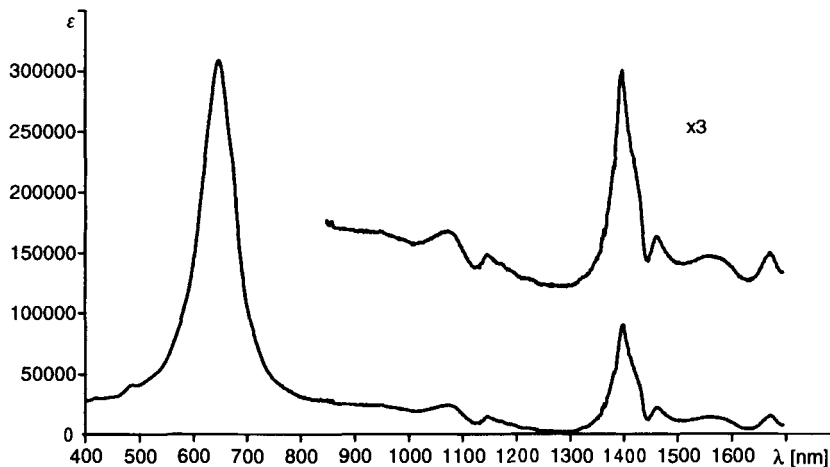


Fig. 15. UV/VIS/NIR-Spektrum ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) von **10**.  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) 648 (306 500) 1986 (20 300), 1097 (16 000), 1145 (12 600), 1362 (22 700), 1381 (sh, 48 700), 1398 (88 100), 1463 (20 100), 1677 (12 100), 1718 (8000) nm.

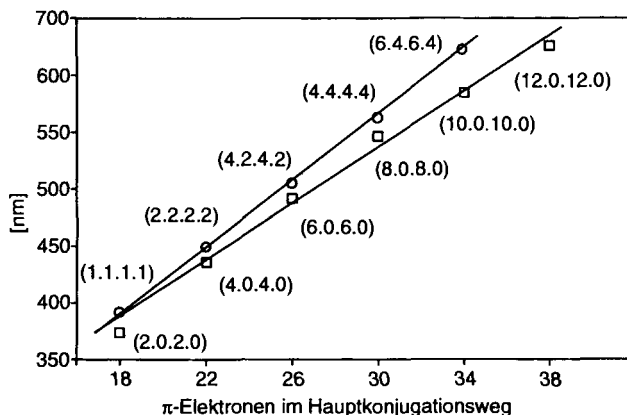


Fig. 16. Abhängigkeit der  $\lambda_{\text{max}}$ -Werte der Soret-Banden der 'Tetraoxaporphyrin'-Dikationen von der Anzahl der  $\pi$ -Elektronen im Hauptkonjugationsweg

ionen beträgt bei Erweiterung des Ringsystems um je zwei Doppelbindungen im Mittel 58 nm. Dieser Wert ist doppelt so gross wie derjenige in der Reihe der homologen Annulene (vgl. Fig. 9). In Fig. 16 ist auch die Lage der Soret-Banden der konstitutionsisomeren  $18\pi$ - bis  $34\pi$ -Systeme vom 'Tetraoxa[18]porphyrin(1.1.1.1)'-Dikation bis zum 'Tetraoxa[34]porphyrin(6.4.6.4)'-Dikation dargestellt. Es wird deutlich, dass die Lage der Soret-Banden im wesentlichen von der Zahl der  $\pi$ -Elektronen im Hauptkonjugationsweg und nur unwesentlich von der Konstitution der 'Porphyrin'-Dikationen abhängig ist.

Die graphische Darstellung der intensivsten Q-Banden der homologen Reihe **6–10** zeigt ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von der Zahl der  $\pi$ -Elektronen im Hauptkon-

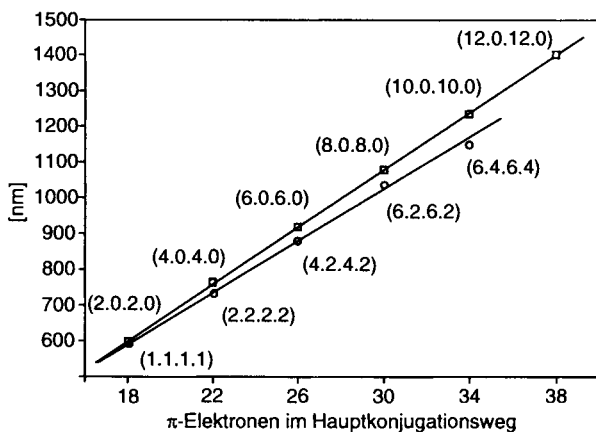


Fig. 17. Abhängigkeit der intensivsten Q-Banden der 'Tetraoxaporphyrin'-Dikationen von der Anzahl der  $\pi$ -Elektronen im Hauptkonjugationsweg

Tab. 7. UV/VIS/NIR-Daten der 'Tetraoxaporphyrin'-Dikationen. Die intensivsten Q-Banden sind kursiv gedruckt.

	Soret-Bande: $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Q-Banden: $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )
Tetraoxaporphycen-Dikation (70% $\text{HClO}_4$ -Lösung)	372 (sh, 340 000), 376 (383 000)	457 (sh, 550), 482 (2900), 512 (5300), 523 (sh, 3400), 552 (27900), 567 (6100), 575 (2050), 587 (6550), 599 (45300), 610 (sh, 2200), 623 (sh, 280)
<b>6</b> (70% $\text{HClO}_4$ -Lösung)	432 (280 000), 440 (266 500)	602 (7500), 662 (28500), 684 (11500), 697 (4500), 715 (3500), 750 (5000), 765 (44000)
<b>7</b> (95% $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung)	492 (274 000)	645 (7600), 692 (13 000), 707 (11 500), 771 (38 300), 804 (14 500), 845 (4500), <i>919</i> (44 000)
<b>8</b> ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ )	540 (261 400), 563 (sh, 209 500)	782 (20 200), 875 (33 800), 928 (18 900), <i>1079</i> (41 300)
<b>9</b> ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ )	585 (283 300)	865 (41 500), 972 (51 800), 1037 (21 700), 1081 (11 700), <i>1236</i> (34 500)
<b>10</b> ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ )	648 (306 500)	1086 (20 300), 1097 (16 000), 1145 (126 009), 1362 (22 700), 1381 (sh, 48 700) <i>1398</i> (88 100), 1463 (20 100), 1677 (12 100), 1718 (8000)

jugationsweg (Fig. 17). Die intensivsten Q-Banden werden bei der Erweiterung des  $\pi$ -Systems um jeweils zwei Doppelbindungen in der homologen Reihe im Mittel um 160 nm bathochrom verschoben.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der homologen Reihe der diatropen 'Tetraoxaporphyrin( $m.0.m.0$ )'-Dikationen ( $m = 0, 2, 4, 6, 8$  und 10) und die aus den gemittelten  $\delta$ -Werten der inneren und äusseren Perimeterprotonen erhaltenen  $\Delta\delta$ -Werte als auch die  $\Delta\delta$ -Werte (Tab. 8) zeigen, dass die Isomeren, bei denen die direkt an die Furan-Ringe gebundenen ( $\text{C}=\text{C}$ )-Bindungen (*E*)-konfiguriert sind (Typ **A**), höhere Diatropiewerte haben als die Isomeren mit entsprechender (*Z*)-konfigurierter ( $\text{C}=\text{C}$ )-Bindung (Typ **B**) (Fig. 18). Während sich die Zunahme der  $\Delta\delta$ -Werte bei Typ **A** asymptotisch einem Grenzwert anzunähern scheint, fallen die  $\Delta\delta$ -Werte bei Typ **B** mit zunehmender Ringgrösse ab.

Tab. 8.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 'Tetraoxaporphyrin(m.o.m.)'-Dikationen **6–9** ( $\Delta\delta$ -Werte)

'Tetraoxaporphyrin'-Dikation	Zahl der $\pi$ -Elektronen	Furan-H	$\delta$ (äussere Perimeter-H)	$\delta$ (innere Perimeter-H)	$\Delta\delta$	Typ
(2.0.2.0)	18	11,46, 10,93	11,30	–	–	–
<b>6</b> (Z,E,Z,E)-(4.0.4.0)	22	12,34, 12,27, 11,70, 11,49	13,46, 12,91, 12,09	–8,73	21,55	<b>B</b>
<b>7a</b> (E,Z,E,E,Z,E)-(6.0.6.0)	26	12,79, 12,12	14,18, 13,81	–10,04	24,04	<b>A</b>
<b>7b</b> (Z,E,E,Z,E,E)-(6.0.6.0)	26	12,43, 12,34, 11,87, 11,58	14,66, 13,95, 13,18, 12,24	–9,00, –9,19	22,60	<b>B</b>
<b>8a</b> (E,Z,E,E,E,Z,E,E)-(8.0.8.0)	30	12,91, 12,90, 12,30, 12,24	15,51, 14,67, 14,37, 14,16, 14,03	–9,95, –10,08, –10,42	24,70	<b>A</b>
<b>8b</b> (Z,E,E,E,Z,E,E,E)-(8.0.8.0)	30	12,32, 12,22, 11,48, 11,80	14,88, 14,67, 13,93, 13,13, 12,13	–8,66, –8,77, –9,03	22,57	<b>B</b>
<b>9a</b> (E,E,Z,E,E,E,Z,E,E,E)-(10.0.10.0)	34	12,98, 12,38	15,68, 14,80, 14,35	–10,23	25,17	<b>A</b>
<b>9b</b> (Z,E,E,E,E,Z,E,E,E,E)-(10.0.10.0)	34	12,00, 11,90, 11,52, 11,20	14,54, 14,51, 14,24, 13,52, 12,73, 11,77	–7,76, –7,88, –7,98, –8,16	21,50	<b>B</b>

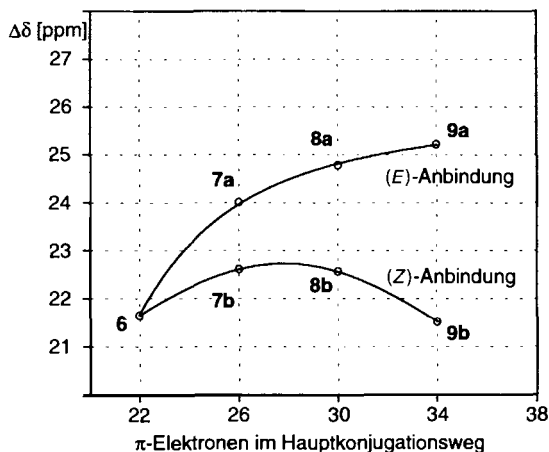
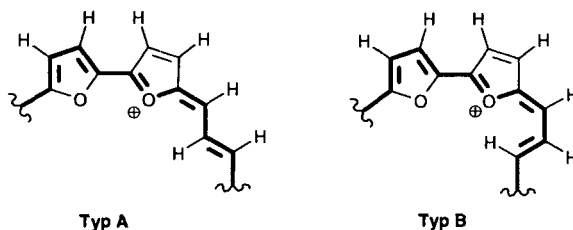


Fig. 18.  $\Delta\delta$ -Werte für die homologe Reihe der 'Tetraoxaporphyrin(*m.0.m.0*)'-Dikationen 6–9. Obere Kurve: Typ A ((*E*)-konfigurierte (C=C)-Bindung an den Furan-Ringen); untere Kurve: Typ B ((*Z*)-konfigurierte (C=C)-Bindungen an den Furan-Ringen).



Dieser Effekt hat wohl sterische Ursachen. Bei Typ **B** könnte die sterische Wechselwirkung des Furan-O-Atoms mit H–C( $\gamma$ ) eine planare Anordnung des Systems verhindern.

Betrachtet man die  $\Delta\delta$ -Werte der dikationischen, aromatischen 'Tetraoxaporphyrin(*m.0.m.0*)' als Mass für ihre Diatropie, dann ist – wenn die planare Geometrie aufrechterhalten wird – ein abruptes Ende der Aromatizität in diesen Systemen nicht zu erkennen. Dividiert man jedoch die  $\Delta\delta$ -Werte durch die Fläche *S* der Ringsysteme, und verwendet diesen Wert als Kriterium, so ergibt sich in allen Fällen eine Abnahme der Aromatizität mit der Aufweitung der Ringsysteme.

### Experimenteller Teil

**Allgemeines.** Die Synthesen von 2-(Furan-2-yl)-1,3-dioxolan (**11**), den Dialdehyden **12** und **13** sowie dem Bis-alkohol **15** und dem Bis-phosphonium-Salz **17** erfolgten nach bereits beschriebenen Methoden [21]. UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) in nm. IR:  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Bruker-ARX-400-Spektrometer (400,13 MHz) und Bruker-AC-250-Spektrometer (250,13 MHz);  $\delta$  in ppm bzgl.  $\text{SiMe}_4$  ( $= 0$  ppm, *J* in Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker-ARX-400-Spektrometer (100,61 MHz).  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Bruker-ARX-400-Spektrometer (162 MHz); externer Standard, 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung. MS: *m/z* (rel. %).

Die semiempirischen quantenmechanischen Berechnungen wurden mit dem Programm MOPAC 6.00 [27] auf einem 'highscreen' PC AMD K6 durchgeführt. Alle berechneten Strukturen wurden mit der AM1-Methode als

'closed-shell'-Systeme mit der RHF-Näherung ohne Symmetrie-Restriktionen optimiert, die gefundenen Minimumstrukturen und Übergangszustände wurden durch Schwingungsanalysen charakterisiert.

(*all-E*)-5,5'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[penta-2,4-dienal] (**14**) aus **12**. Eine Suspension von 1,38 g (7 mmol) (*E*)-*N*-(*tert*-Butyl)-4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-imin und 0,57 g (3 mmol) 2,2'-Bifuran-5,5'-dicarbaldehyd (**12**) in 15 ml DMSO wird bei RT. zu einer Lsg. von katalytischen Mengen (*ca.* 70 mg) CsF in 8 ml DMSO innerhalb von 30 min getropft. Die Lsg. beginnt sofort grünlich zu fluoreszieren. Nach weiteren 30 min bei RT. wird 1 h auf 100–110° erhitzt. Die abgekühlte Mischung versetzt man mit 25 ml 10% wässr. ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. und rührt nochmals 2 h bei RT. Um ausgefallenes Zn(OH)<sub>2</sub> wieder in Lsg. zu bringen, gibt man *ca.* 15 ml 10% wäss. HCl-Lsg. zu und rührt weitere 60 min. Man giesst auf H<sub>2</sub>O, filtriert ab und wäscht mit viel H<sub>2</sub>O und Petrolether. Umkristallisation aus MeNO<sub>2</sub> ergibt ein braunes amorphes Produkt, bei dem es sich laut MS um ein Gemisch aus gewünschtem **14** und einseitig verlängertem Dialdehyd **19** handelt. Wegen der Schwerlöslichkeit der Produkte gelingt die chromatographische Auftrennung nicht. Auch die Durchführung der Reaktion mit einem grossen Überschuss an (*E*)-*N*-(*tert*-Butyl)-4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-imin liefert **14/19**, ebenso wie die Umsetzung mit einem geringeren Überschuss an (*E*)-(*tert*-Butyl)-4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-imin (3,00 g, 15 mmol) bei analoger Reaktionsführung. EI-MS (70 eV; **14/19**): 294 (23, *M*<sub>1</sub><sup>+</sup>), 242 (46, *M*<sub>2</sub><sup>+</sup>), 147 (100, *M*<sub>1</sub><sup>2+</sup>).

(*all-E*)-5,5'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[penta-2,4-dienal] (**14**) aus **13**. Zur Lsg. von 2,31 g (10,0 mmol) (*E,E*)-3,3'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[prop-2-enal] (**13**) und 9,40 g (22,0 mmol) (1,3-Dioxan-2-ylmethyl)triphenylphosphonium-bromid in 100 ml abs. DMF tropft man unter N<sub>2</sub> bei 90° unter Rühren eine aus 0,23 g (32,0 mmol) Li-Sand und 100 ml abs. MeOH frisch bereitete LiOMe-Lsg. innerhalb von 90 min zu. Nach weiteren 12 h bei 90° lässt man auf RT. abkühlen, giesst die braune Lsg. auf *ca.* 200 ml H<sub>2</sub>O und schüttelt mit Et<sub>2</sub>O aus. Die vereinigte org. Phase wird dreimal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingedampft. Aus dem erhaltenen dunkelbraunen Öl scheiden sich hellbraune Kristalle ab. Zur Entfernung des Triphenylphosphin-oxids wird chromatographiert (Kieselgel, AcOEt). Das nach Eindampfen als dunkelrotes Öl erhaltene Bis-dioxolan wird in 50 ml THF gelöst und mit 50 ml 10% HCl-Lsg. hydrolysiert. Nach 2 h Rühren bei RT. wird auf 250 ml H<sub>2</sub>O gegossen und der ausfallende braune Niederschlag abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und 10 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Umkristallisation aus MeNO<sub>2</sub> liefert 2,38 g (81%) **14** als hellbraune Nadeln. Schmp. 241–243° (Zers.). UV/VIS (MeNO<sub>2</sub>): 445 (35 700). <sup>1</sup>H-NMR (400,13 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO)<sup>4</sup>): 9,58 (*d*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8,1, 2 H, H–C(9)); 7,50 (*dd*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 9,4, 15,1, 2 H, H–C(7)); 7,16–7,04 (*m*, 4 H, H–C(6)); 7,10 (*d*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 15,1, 2 H, H–C(5)); 7,03 (*d*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 3,6, 2 H, H–C(3)); 6,99 (*d*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 3,6, 2 H, H–C(2)); 6,33 (*dd*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8,1, 15,1, 2 H, H–C(8)). <sup>13</sup>C-NMR (100,61 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO)<sup>4</sup>): 193,83 (C(9)); 152,06 (C(4)); 151,94 (C(7)); 146,14 (C(1)); 131,43 (C(8)); 127,85 (C(6)); 125,25 (C(5)); 116,24 (C(2)); 110,43 (C(3)). EI-MS (70 eV): 294 (100, *M*<sup>+</sup>), 147 (24, *M*<sup>2+</sup>), 277 (15, [*M* – OH]<sup>+</sup>), 265 (16, [*M* – CHO]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (294,3): C 72,46, H 4,80; gef.: C 72,19, H 5,01.

(*all-E*)-5,5'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[penta-2,4-dien-1-ol] (**16**). Zu 1,20 g (4,1 mmol) **14** und 0,5 ml 2*N* NaOH in 160 ml THF/EtOH 3:1 werden bei 0° 0,15 g (4,1 mmol) NaBH<sub>4</sub> portionsweise zugegeben. Nach 1,5 h Rühren bei 0° lässt man noch 1 h bei RT. rühren. Die bei Tageslicht schwach fluoreszierende Lsg. wird auf 80 ml H<sub>2</sub>O gegossen, das Gemisch 3mal mit je 50 ml Et<sub>2</sub>O ausgeschüttelt und die org. Phase getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Beim Eindampfen fällt **16** in Form von orangefarbenen Plättchen aus, die gemäss <sup>1</sup>H-NMR keiner weiteren Reinigung bedürfen: 1,20 g (98%). Schmp. 140–143°. UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): 207 (21 800), 237 (29 200), 286 (12 600), 296 (14 000), 389 (36 800), 411 (31 000). <sup>1</sup>H-NMR (250,13 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO)<sup>4</sup>): 6,78 (*d*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 3,5, 2 H, H–C(7)); 6,77 (*dd*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 11,0, 15,4, 2 H, H–C(4)); 6,58 (*d*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 3,5, 2 H, H–C(8)); 6,45 (*d*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 15,6, 2 H, H–C(5)); 6,42–6,31 (*m*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 15,6, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 1,5, 2 H, H–C(3)); 5,99 (*dt*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5,1, 15,1, 2 H, H–C(2)); 4,84 (*t*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5,5, 2 OH); 4,06 (*t*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 4,8, 2 CH<sub>2</sub>OH). <sup>13</sup>C-NMR (62,90 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO)<sup>4</sup>): 152,53 (C(6)); 144,76 (C(9)); 135,94 (C(2)); 128,76 (C(3)); 127,73 (C(4)); 118,42 (C(5)); 110,69 (C(8)); 108,23 (C(7)); 61,19 (C(1)). EI-MS (70 eV): 298 (100, *M*<sup>+</sup>), 281 (5, [*M* – OH]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (298,3): C 70,48, H 6,08; gef.: C 69,34, H 6,55.

(*all-E*)-5,5'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)dipenta-2,4-dien-5,1-diylbis[triphenylphosphonium]-dibromid (**18**). Unter Lichtausschluss werden 1,20 g (4 mmol) **16** und 2,76 g (8 mmol) Triphenylphosphin-hydrobromid in 10 ml DMF suspendiert und vier Tage unter Lichtausschluss bei RT. gerührt. Es bildet sich ein hellbrauner Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren mit abs. Et<sub>2</sub>O gewaschen wird. Das dabei erhaltene hellgelbe Pulver (1,82 g, 48%) bedarf keiner weiteren Reinigung. Schmp. 260° (Zers.). <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR (400,13 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO)<sup>4</sup>): 7,85–7,64 (*m*, 30 H, Ph); 6,78 (*d*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 3,5, 2 H, H–C(7)); 6,75 (*dd*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 11,2, 15,5, 2 H, H–C(4)); 6,64 (*d*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 3,6, 2 H, H–C(8)); 6,43 (*d*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 15,7, 2 H, H–C(5)); 6,41 (*dd*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 11,2, 15,8, 2 H, H–C(3)); 5,80 (*dd*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7,6, 15,1, 2 H, H–C(2)); 4,77 (*d*, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7,4, 2 CH<sub>2</sub>P). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 22,22 (*s*, 2 P, PPh<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (62,90 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO)<sup>4</sup>): 152,00 (*d*, <sup>6</sup>*J*(C,P) = 2,96, 2 C, C(4)); 145,03 (*s*, 2 C, C(9)); 138,71 (*d*, <sup>2</sup>*J*(C,P) = 14,37, 2 C, C(2)); 135,00 (*d*, <sup>4</sup>*J*(C,P) = 2,72, 6 C, C<sub>6</sub>); 133,77



( $d, {}^2J(\text{C}, \text{P}) = 9,89, 12 \text{ C}, \text{C}_\theta$ ); 130,17 ( $d, {}^3J(\text{C}, \text{P}) = 12,43, 12 \text{ C}, \text{C}_m$ ); 126,21 ( $d, {}^4J(\text{C}, \text{P}) = 5,49, 2 \text{ C}, \text{C}(4)$ ); 120,57 ( $d, {}^5J(\text{C}, \text{P}) = 4,85, 2 \text{ C}, \text{C}(5)$ ); 118,87 ( $d, {}^3J(\text{C}, \text{P}) = 11,53, 2 \text{ C}, \text{C}(3)$ ); 118,19 ( $d, {}^1J(\text{C}, \text{P}) = 85,36, 6 \text{ C}, \text{C}_{ipso}$ ); 112,47 ( $s, 2 \text{ C}, \text{C}(7)$ ); 108,70 ( $s, 2 \text{ C}, \text{C}(8)$ ); 26,38 ( $d, {}^1J(\text{C}, \text{P}) = 48,81, 2 \text{ C}, \text{C}(1)$ ). FAB-MS (MeOH): 869 (3,  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ ), 787 (6,  $[\text{M} - 2\text{Br}]^+$ ), 526 (33,  $[\text{M} - 2\text{Br} - \text{PPh}_3]^+$ ), 394 (33,  $[\text{M} - 2\text{Br}]^{2+}$ ), 277 (100,  $[\text{Ph}_3\text{P} - \text{Me}]^+$ ), 262 (51,  $\text{Ph}_3\text{P}^+$ ), 212 (25,  $[\text{M} - 2\text{Br} - 2\text{PPh}_3]^+$ ).

(*all-E*)-7,7'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis(hepta-2,4,6-trienal) (**21**). Die Herstellung von **21** erfolgt analog der Synthese des Dialdehyds **13** aus **12** in einer zweifachen Wittig-Reaktion mit dem Phosphonium-Salz (1,3-Dioxan-2-ylmethyl)triphenylphosphonium-bromid: Zur Lsg. von **14** und (1,3-Dioxan-2-ylmethyl)triphenylphosphonium-bromid in abs. DMF tropft man unter  $\text{N}_2$  bei  $90^\circ$  eine aus Li-Sand und abs. MeOH frisch bereitete LiOMe-Lsg. innerhalb von 90 min. Nach weiteren 12 h bei  $90^\circ$  lässt man auf RT. abkühlen, giesst die braune Lsg. auf  $\text{H}_2\text{O}$  und schüttelt mit  $\text{Et}_2\text{O}$  aus. Die vereinigte org. Phase wird 3mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft. Das dunkelrote Öl wird zur Entfernung des Triphenylphosphin-oxids chromatographiert (Kieselgel, AcOEt). Das nach Eindampfen als dunkelrotes Öl erhaltene Bis-dioxolan wird in THF gelöst und mit 10% HCl-Lsg. hydrolysiert. Nach 2 h Rühren bei RT. wird auf  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen und der ausfallende rotviolette Niederschlag abfiltriert, mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Sollte das Produkt ausfallen, so muss das THF im Vakuum abgezogen werden, um **21** als Feststoff zu erhalten. Umkristallisation aus  $\text{MeNO}_2$  liefert **21** (81%) als dunkelrotviolett Pulver. Schmp.  $251-253^\circ$  (Zers.). UV/VIS ( $\text{MeNO}_2$ ): 470 (31400). IR (KBr): 3120 w (=CH), 1670, 1580s (C=O, Aldehyd), 1440, 1450, 1145, 1110, 1010, 990m (C-H).  $^1\text{H-NMR}$  (400,13 MHz, ( $\text{D}_6$ )DMSO- $d_4$ ): 9,55 ( $d, {}^3J(\text{H}, \text{H}) = 8,1, 2 \text{ H}, \text{H}-\text{C}(11)$ ); 7,43 ( $dd, {}^3J(\text{H}, \text{H}) = 11,4, 15,1, 2 \text{ H}, \text{H}-\text{C}(9)$ ); 7,02 ( $dd, {}^3J(\text{H}, \text{H}) = 10,7, 14,1, 2 \text{ H}, \text{H}-\text{C}(7)$ ); 6,96 ( $d, {}^3J(\text{H}, \text{H}) = 3,6, 2 \text{ H}, \text{H}-\text{C}(3)$ ); 6,94 ( $dd, {}^3J(\text{H}, \text{H}) = 10,9, 14,7, 2 \text{ H}, \text{H}-\text{C}(6)$ ); 6,85 ( $d, {}^3J(\text{H}, \text{H}) = 3,7, 2 \text{ H}, \text{H}-\text{C}(2)$ ); 6,84 ( $d, {}^3J(\text{H}, \text{H}) = 14,2, 2 \text{ H}, \text{H}-\text{C}(5)$ ); 6,75 ( $dd, {}^3J(\text{H}, \text{H}) = 11,4, 14,0, 2 \text{ H}, \text{H}-\text{C}(8)$ ); 6,22 ( $dd, {}^3J(\text{H}, \text{H}) = 8,0, 15,0, 2 \text{ H}, \text{H}-\text{C}(10)$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100,61 MHz, ( $\text{D}_6$ )DMSO- $d_4$ ): 193,87 (C(1)); 152,44 (C(8)); 152,30 (C(3)); 145,68 (C(11)); 142,35 (C(5)); 130,92 (C(4)); 130,87 (C(2)); 126,85 (C(6)); 124,07 (C(7)); 114,46 (C(10)); 109,89 (C(9)). EI-MS (70 eV): 346 (100,  $\text{M}^+$ ), 347 (24,  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ), 317 (16,  $[\text{M} - \text{CHO}]^+$ ), 223 (11,  $\text{M}^{2+}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (346,4): C 76,28, H 5,24; gef.: C 75,72, H 5,95.

1,4:13,16:17,20:29,32-Tetraepoxy[32]annulen (**3**), 1,4:15,18:19,22:33,36-Tetraepoxy[36]annulen (**4**) und 1,4:17,20:21,24:37,40-Tetraepoxy[40]annulen (**5**) (Wittig-Reaktion). Zur Lsg. von 1,00 mmol Bis-aldehyd **13**, **14** oder **21** und 1,00 mmol Bis-phosphonium-Salz **18** in ca. 400 ml DMF unter  $\text{N}_2$  bei  $90^\circ$  wird unter Lichtausschluss eine frisch bereitete LiOMe-Lsg. in MeOH (45 mg Li-Sand in 100 ml abs. MeOH) über ein Mariott'sches Rohr innerhalb von 18 h (ca. 4 Tropfen/min) zugetropft, wobei sich das Gemisch sofort rot färbt. Nach 2 h Rühren lässt man auf RT. kommen, engt auf ca. 100 ml ein und hydrolysiert mit 100 ml ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - und 400 ml ges. NaCl-Lsg. Die tiefrote DMF-Lsg. wird mehrmals mit insgesamt ca. 600 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgeschüttelt, dann getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und eingedampft. Das erhaltene rote Öl wird zur Abtrennung von Oligomeren, Polymeren und Triphenylphosphin-oxid chromatographiert (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; dann Kieselgel, Hexan/AcOEt 2:1). Nach dem Abdestillieren des Lsgm. erhält man dunkelrotviolette Kristalle:

Daten von **3**: 10–15 mg (2–3%). Schmp.  $> 300^\circ$ .

Daten von **4**: 7–12 mg (1–2%). Schmp.  $> 300^\circ$ .

Daten von **5**: 6–12 mg (1–2%). Schmp.  $> 300^\circ$ .

Oxidation von **3** zu den 'Tetraoxa[30]porphyrin(8.0.8.0)'-Dikationen, von **8** zu den 'Tetraoxa[34]porphyrin(10.0.10.0)'-Dikationen **9** und von **5** zu den 'Tetraoxa[38]porphyrin(12.0.12.0)'-Dikationen **10**. Bei RT. werden 0,01–0,02 mmol Annulen **3**, **4**, oder **5** in 10 ml THF unter Rühren portionsweise mit insgesamt 6 mg (0,03 mmol) DDQ versetzt. Die rote Lsg. entfärbt sich, und es fällt ein schwarzer mikrokristalliner Niederschlag aus. Man rührt noch 1 h bei RT., dann wird der Niederschlag abzentrifugiert. Um überschüssiges DDQ und Hydrochinon abzutrennen, wird das Zentrifugat je 2mal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF gewaschen. Der schwarze Rückstand wird in wenig  $\text{CF}_3\text{COOH}$  aufgenommen. Durch vorsichtige Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  zu der tiefvioletten bzw. tiefblauen Lsg. wird **8**, **9** oder **10** als schwarzer Niederschlag gefällt. Nach dem Abzentrifugieren und mehrmaligen Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (bis pH  $> 6$  erreicht ist) wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Daten von 1,4:13,16:17,20:29,32-Tetraepoxy[32]annulen-33,35-diium-bis(trifluoroacetat) (**8**): 6–12 mg (92–95%) amorphes violett-schwarzes Pulver.

Daten von 1,4:15,18:19,22:33,36-Tetraepoxy[36]annulen-37,39-diium-bis(trifluoroacetat) (**9**): 6–12 mg (92–95%) metallisch-grün schimmernde Nadeln. Schmp.  $> 300^\circ$ .

Daten von 1,4:17,20:21,24:37,40-Tetraepoxy[40]annulen-41,43-diium-bis(trifluoroacetat) (**10**): 6–12 mg (92–95%) amorphes violett-schwarzes Pulver. Schmp.  $> 300^\circ$ .

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Y. Gaoni, A. Melera, F. Sondheimer, R. Wolovsky, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 397; J. Bregman, *Nature (London)* **1962**, 194, 679.
- [2] F. Sondheimer, Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4863; I. C. Calder, Y. Gaoni, F. Sondheimer, *ibid.* **1968**, 90, 4946; G. Schröder, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4083; J. F. M. Oth, J. Gilles, *ibid.* **1968**, 6259.
- [3] M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky, A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4307; J. Gilles, J. F. M. Oth, F. Sondheimer, E. P. Woo, *J. Chem. Soc. B.* **1971**, 2177; M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 274; F. Sondheimer, R. Wolovsky, *ibid.* **1962**, 84, 260; F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.* **1963**, 7, 363.
- [4] F. Sondheimer, B. W. Metcalf, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6675.
- [5] R. M. McQuilkin, B. W. Metcalf, F. Sondheimer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 338.
- [6] F. Sondheimer, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4755.
- [7] C. C. Leznoff, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4247.
- [8] F. Sondheimer, Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3520; F. Sondheimer, R. Wolovsky, *ibid.* **1962**, 84, 260; J. A. Elix, *Austr. J. Chem.* **1969**, 22, 1951.
- [9] M. I. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 685.
- [10] V. Boekelheide, J. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1695; V. Boekelheide, *Top. Nonbenzoid Arom. Chem.* **1973**, 1, 47.
- [11] M. Nakagawa, *Top. Nonbenzoid Arom. Chem.* **1973**, 1, 191; Y. Gaoni, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 521.
- [12] W. H. Okamura, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5991.
- [13] R. M. McQuilkin, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6341; M. Iyoda, M. Nakagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1003.
- [14] B. W. Metcalf, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5271; M. Iyoda, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4253.
- [15] M. Iyoda, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4743.
- [16] M. Grosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1107; *ibid. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1100.
- [17] B. Franck, G. Knübel, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1203; *ibid. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1170.
- [18] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 143.
- [19] E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, H. Schmickler, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 450; *ibid. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 411.
- [20] G. Märkl, M. Hafner, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, M. Porsch, J. Daub, *Tetrahedron* **1996**, 52, 1981.
- [21] G. Märkl, Th. Knott, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, *Tetrahedron* **1996**, 52, 11763.
- [22] M. Bellasoud, M. Salemkour, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 5281.
- [23] G. Märkl, J. Stiegler, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 14.
- [24] J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513.
- [25] a) G. Märkl, Th. Knott, P. Kreitmeier, in Vorbereitung; b) G. Märkl, Th. Knott, P. Kreitmeier, in Vorbereitung.
- [26] 'Programm WIN-DAISY', Release 950815, 1995, *Bruker-Frantzen Analytik GmbH*, D-28359 Bremen.
- [27] AM1-Methode: M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902; 'MOPAC PC-Version 6.00', Victor Lobanov, University of Florida, 1996.
- [28] K. W. Hauser, R. Kuhn, *Z. Phys. Chem.* **1935**, 29, 363.
- [29] H. Kuhn, *Z. Elektrochem.* **1949**, 53, 165.
- [30] G. Märkl, H. Sauer, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, G. Adolin, H. Nöth, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1211.
- [31] J. Stiegler, Dissertation, Universität Regensburg, 1997.

Eingegangen am 2. April 1998