

Deren Methylierung führt zu einem Isomerengemisch von Dimethyl-Derivaten ( $C_{15}H_{22}$ ) und bestätigt die Existenz eines zweifach negativierten Kohlenwasserstoff-Systems; die den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren von **2** inhärente Symmetrie läßt keinen Zweifel daran, daß das ursprüngliche Molekülgerüst intakt geblieben ist.

Die NMR-Signale der Ringprotonen von **2** sind gegenüber denen von **1** hochfeldverschoben, jedoch deutlich geringer als aufgrund des Ladungseffekts zu erwarten (siehe Tabelle 1). Diese Beobachtung sowie die Hochfeldverschiebung für 11-H (um 3.3 ppm) sprechen für ein diatropes  $10\pi$ -System.

Einen weiteren Beweis für die erwartete  $\pi$ -Bindungsdelokalisation liefert die exakte Analyse des AA'BB'-Spinsystems der Ringprotonen und die Korrelation der Kopplungskonstanten vicinaler Protonen mit den  $\pi$ -Bindungsordnungen. Danach ist **1** ein Diensystem mit fixierten Doppelbindungen, während in **2** die Bindungsalternanz weitgehend aufgehoben ist.

Tabelle 1.  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-chemische Verschiebungen sowie H,H-Kopplungskonstanten (in Hz) von **1** und **2**.

Position	1(6)	2(5,7,10)	3(4,8,9)	CH <sub>3</sub>	11
$\delta_H$					
1 [a]	—	5.41	5.45	1.25	2.53
2 [b]	—	4.49	4.29	0.49	-0.77
1 [c]	44.4	140.8	122.3	31.6	50.8
$\delta_C$					
2 [d]	41.9	95.2 [e]	88.8 [e]	41.9	49.0
	$J_{23}$	$J_{24}$	$J_{25}$	$J_{34}$	
1	11.60	0.58	0.97	7.19	
2	8.61	1.21	0.16	7.93	

[a]  $CDCl_3$ , 400 MHz, 35 °C [19]. [b]  $[D_6]THF$ , 90 MHz, -20 °C. [c]  $CDCl_3$ , 20 MHz, 35 °C. [d]  $[D_6]THF$ , 22 MHz, -20 °C. [e] Zuordnung nicht gesichert.

Ein Vergleich der  $^{13}C$ -NMR-Spektren von **1** und **2** offenbart die für ein Dianion charakteristische Hochfeldverschiebung der Signale von **2**.

Wenn mit der Entstehung von **2** eine ausgeprägte konjugative Stabilisierung einhergeht, sollte der Transfer des zweiten Elektrons (Umwandlung des Radikalanions in das Dianion) erleichtert sein. Cyclovoltammetrisch ( $THF$ , 0.2M  $NaBPh_4$ , Ag als quasi-Referenzelektrode) konnten die Übertragung von zwei Elektronen und ein ECE-Mechanismus nachgewiesen werden. In einem reversiblen E-Schritt ( $E_1^0 \approx -2.1$  V) wird ein Radikalanion gebildet, das sich in einem schnellen irreversiblen C-Schritt in ein konjugativ stabilisiertes  $\pi$ -System umwandelt. Diese Umwandlung begünstigt die Bildung des Dianions, und das Redoxpotential des zweiten Elektronentransfers verschiebt sich anodisch ( $E_2^0 \approx -1.8$  V; d. h.  $E_2^0 > E_1^0$ ). Bei der Reduktion zweier „benachbarter“ Butadien-Einheiten wäre umgekehrt  $E_2^0$  gegenüber  $E_1^0$  kathodisch verschoben.

Es gibt überzeugende Argumente gegen eine Bishomokonjugation in den früher betrachteten neutralen und anionischen  $\pi$ -Systemen<sup>[1-3]</sup>. Unsere Befunde machen deutlich, daß **2** aus sterischen und elektronischen Gründen – es liegen gleiche „through-space“-verknüpfte  $\pi$ -Fragmente vor – eine durch Bishomokonjugation stabilisierte Spezies mit zehn  $\pi$ -Elektronen ist.

Eingegangen am 28. Dezember 1981 [Z 40]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 566–574

- [1] L. A. Paquette, *Angew. Chem.* 90 (1978) 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 106; zit. Lit.  
[2] J. B. Grutzner, W. L. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1372.  
[3] E. Kaufmann, H. Mayr, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1375.

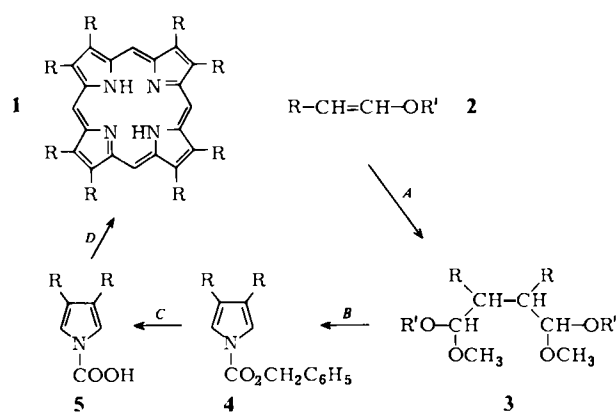
[4] J. Frank, W. Grimme, J. Lex, *Angew. Chem.* 90 (1978) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 943.

[19] Wir danken Prof. Dr. H. Günther, Siegen, für die Aufnahme des 400 MHz- $^1H$ -NMR-Spektrums.

## Neue Synthese von Octaalkyl- und Octaalkylporphyrinen

Von Henry Jacques Callot\*, Abderrazak Louati und Maurice Gross

Octaalkylporphyrine und speziell Octaethylporphyrin **1a**, die einfachsten und nützlichsten Modellverbindungen für natürliche Porphyrine, sind nur durch vielstufige Synthesen zugänglich<sup>[1]</sup>. Wir fanden eine alternative Reaktionsfolge (Schema 1), die die Symmetrie der Produkte und ihrer Vorstufen nutzt und erstmals die Herstellung eines Octaalkylporphyrins, des Isopropyl-Derivats **1c**, ermöglicht.



Schema 1 (Ausschnitt). Synthese der Octaalkylporphyrine **1a** und **1b** und des Octaalkylporphyrins **1c** [a,  $R=C_2H_5$ ; b,  $R=n-C_4H_9$ ; c,  $R=CH(CH_3)_2$ ]. A: Anodische Oxidation in Methanol/ $NaClO_4$ /2,6-Lutidin; B: Benzylcarbammat in Essigsäure (Isolierung von **3** nicht notwendig); C:  $H_2/Pd$  in Methanol; D: Formaldehyd/ $O_2$ /Essigsäure/Pyridin.  $R'=C_3H_7$ .

Anodische Oxidation<sup>[2]</sup> von Alkenylalkylethern **2a–c** ergibt die Acetale **3a–c**, die mit Benzylcarbammat zu Pyrrolen **4a–c** cyclisiert werden [**4a**, Ausbeute 27%,  $F_p < 20^\circ C$ ,  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.15$  (t, 6H), 2.36 (q, 4H), 5.28 (s, 2H), 6.99 (s, 2H), 7.35 (s, 5H)]. Die durch Abspaltung der Schutzgruppe erhaltenen instabilen Säuren **5a–c** reagieren mit Formaldehyd in Gegenwart von Luft<sup>[3]</sup> zu Octaethyl-**1a**, Octabutyl-**1b** und Octaisopropylporphyrin **1c** (Ausbeuten bezogen auf **4**: 52, 35 bzw. 43%).

Eingegangen am 26. Januar 1981,  
in veränderter Fassung am 17. Februar 1982 [Z 44]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 718–721

\* Dr. H. J. Callot  
Laboratoire associé au C.N.R.S. 31  
Dr. A. Louati, Prof. M. Gross  
Equipe de recherche associée au C.N.R.S. 468  
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur  
1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)

- [1] Neuere Synthesen von (a) Octaethyl- und (b) Octaalkylporphyrinen: a) J. B. Paine III, W. B. Kirshner, D. W. Moskowitz, D. Dolphin, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3857; C. B. Wang, C. K. Chang, *Synthesis* 1979, 548; b) K. S. Chamberlin, E. Legoff, *Heterocycles* 12 (1979) 1567.  
[2] D. Koch, H. Schäfer, E. Steckhan, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3640.  
[3] A. Treibs, N. Häberle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 718 (1968) 183.