

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 10π -System.

Einen weiteren Beweis für die erwartete π -Bindungsdelokalisation liefert die exakte Analyse des AA'BB'-Spinsystems der Ringprotonen und die Korrelation der Kopp lungskonstanten vicinaler Protonen mit den π -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-Kopp lungskonstanten (in Hz) von **1** und **2**.

Position	1(6)	2(5,7,10)	3(4,8,9)	CH ₃	11
δ_H	—	5.41	5.45	1.25	2.53
2 [b]	—	4.49	4.29	0.49	-0.77
δ_C	1 [c]	44.4	140.8	122.3	31.6
2 [d]	41.9	95.2 [e]	88.8 [e]	41.9	50.8
	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 Radikalions in das Dianion) erleichtert sein. Cyclovoltammetrisch (THF, 0.2 M $NaBPh_4$, 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 Radikal anion gebildet, das sich in einem schnellen irreversiblen C-Schritt in ein konjugativ stabilisiertes π -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 π -Systemen^[1-3]. Unsere Befunde machen deutlich, daß **2** aus sterischen und elektronischen Gründen – es liegen gleiche „through-space“-verknüpfte π -Fragmente vor – eine durch Bishomokonjugation stabilisierte Spezies mit zehn π -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. Jorgensen, *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.

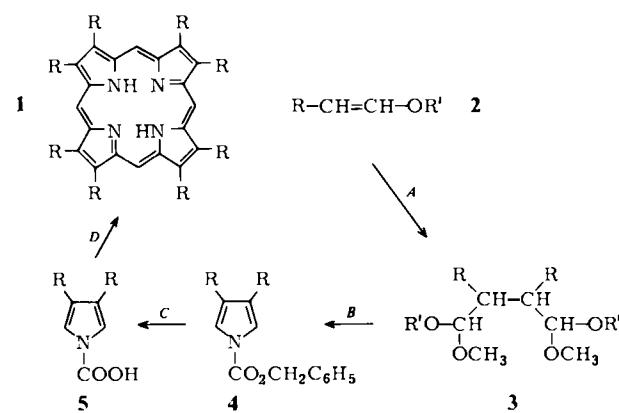
[4] J. Frank, W. Grimme, J. Lex, *Angew. Chem.* 90 (1978) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 943.

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

Neue Synthese von Octaalkyl- und Octaisoalkylporphyrinen

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^[1]. Wir fanden eine alternative Reaktionsfolge (Schema 1), die die Symmetrie der Produkte und ihrer Vorstufen nutzt und erstmals die Herstellung eines Octaisoalkylporphyrins, des Isopropyl-Derivats **1c**, ermöglicht.



Schema 1 (Ausschnitt). Synthese der Octaalkylporphyrine **1a** und **1b** und des Octaisoalkylporphyrins **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**: Benzylcarbamat in Essigsäure (Isolierung von **3** nicht notwendig); **C**: H_2/Pd in Methanol; **D**: Formaldehyd/ O_2 /Essigsäure/Pyridin. $R' = C_2H_5$.

Anodische Oxidation^[2] von Alkenylalkylethern **2a-c** ergibt die Acetale **3a-c**, die mit Benzylcarbamat zu Pyrrolen **4a-c** cyclisiert werden [**4a**, Ausbeute 27%, $F_p < 20^\circ C$, 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.15$ (t, 6 H), 2.36 (q, 4 H), 5.28 (s, 2 H), 6.99 (s, 2 H), 7.35 (s, 5 H)]. Die durch Abspaltung der Schutzgruppe erhaltenen instabilen Säuren **5a-c** reagieren mit Formaldehyd in Gegenwart von Luft^[3] 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.