

Rest höhere Wellenlängen, Fa. Gräntzel, Karlsruhe) ergab 1,7-Octadien, Cyclohexen und Ethylen. Die Photoproducte wurden durch Coinjektion in drei verschiedene GC-Glaskapillarsäulen (86 m Polypropylenglycol, 50 m OV 101 und 50 m Carbowax 20 M) identifiziert. 1,7-Octadien und Cyclohexen wurden zusätzlich durch GC/MS-Kopp lung anhand ihrer charakteristischen Fragmentierungsmuster nachgewiesen. Schließlich konnte 1,7-Octadien durch präparative Gaschromatographie an einer gepackten Glassäule (1.5 m × 8 mm, 10% 3,3'-Oxydipropiononitril auf Chromosorb WHP, 100/120) angereichert und ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert werden. Das 90MHz-¹H-NMR-Spektrum stimmte mit dem einer authentischen Probe überein.

Kontrollexperimente bestätigten, daß bei der 185nm-Bestrahlung von **1** kein Cycloocten entsteht. Bei 254nm-Anregung (Hauptemissionslinie der Quecksilber-Niederdrucklampe) ist **1** photostabil. Durch quantitative gaschromatographische Analyse (50 m SE 30) ließ sich zeigen, daß das Verhältnis von 1,7-Octadien zu Cyclohexen im Photolysat 70 : 30 beträgt. Die Massenbilanz war während der ersten 40 min der 185nm-Bestrahlung > 98%. Die Bestimmung der Quantenausbeuten unter Anwendung der (Z/E)-Isomerisierung von Cycloocten als Actinometer^[5] ergab für die Zersetzung des Substrates $\Phi_S = 0.12 \pm 0.01$. Die Quantenausbeuten der Produktbildung betragen $\Phi_P = 0.10 \pm 0.01$ für 1,7-Octadien und $\Phi_P = 0.030 \pm 0.003$ für Cyclohexen. Zum Vergleich wurde **1** blitzpyrolysiert (Destillation bei 18 Torr durch ein 450°C heißes Quarzrohr). Dabei wurden 1,7-Octadien und Cyclohexen im Verhältnis 11 : 89 gefunden^[6]. Es entstand auch Ethylen, das quantitativ aber schwer nachzuweisen ist.

Analoge Photoreaktionen von **1** bei höheren Wellenlängen^[7] gibt es nicht, da dieses alkylsubstituierte Cyclobutan keine UV-Absorption > 200 nm aufweist. Die Quecksilbersensibilisierten Photoreaktionen von Cycloocten bei 254 nm führt sogar zu **1**, und zwar über das intermediäre 1,4-Cyclooctylen (1,4-Cyclooctandiyyl)^[8]. Da bei der 185nm-Photolyse von **1** kein Cycloocten entsteht, scheidet dieses 1,4-Diradikal zumindest im Grundzustand als Zwischenstufe aus. Beispielsweise liefert die Thermolyse des Azoalkans 7,8-Diazabicyclo[4.2.2]dec-7-en, die über 1,4-Cyclooctylen im Grundzustand verlaufen muß, sowohl **1** als auch Cycloocten^[9]. Schließlich spricht auch der Befund, daß die Blitzpyrolyse von **1** hauptsächlich zu Cyclohexen und Ethylen führt^[6], gegen eine nennenswerte Beteiligung von 1,4-Cyclooctylen als Zwischenstufe der 185nm-Photolyse von **1**.

Da Cyclobutanringe in Thymin-Dimeren durch Elektronen-Transferphotolyse mit Chinonen über intermediäre Radikalkationen gespalten werden^[3], postulieren wir, daß die beobachtete Fragmentierung von **1** bei der 185nm-Bestrahlung durch (σ , $3s$)-Rydberg-Anregung zustande kommt. Anhebung eines Elektrons in das 3s-Molekülorbital erzeugt eine Spezies **2** mit radikalaktionischem Charakter^[10]; Spaltung des Vierrings in **2** und Rückfall des Elektrons sollte zu den Produkten führen. Symmetrieargumente^[11] legen nahe, daß ein solcher Prozeß leicht möglich ist. Der Nachweis, daß sich Cyclobutane durch 185nm-Bestrahlung spalten lassen, sollte zu neuen mechanistischen Untersuchungen anregen.

Eingegangen am 9. April,
in veränderter Fassung am 6. Juni 1984 [Z 792]

[1] a) R. Srinivasan, J. A. Ors, T. Baum, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1950; b) W. Adam, T. Oppenländer, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5391.

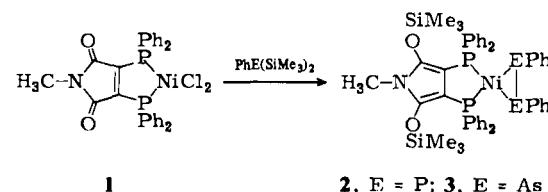
[2] M. B. Robin: *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Vol. 1, Academic Press, New York 1975, S. 146.

- [3] H. D. Roth, A. A. Lamola, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1013.
- [4] J. C. Sutherland, *Photochem. Photobiol.* 25 (1977) 435.
- [5] W. Adam, T. Oppenländer, *Photochem. Photobiol.*, im Druck.
- [6] J. E. Baldwin, P. W. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7192, erhielten Cyclohexen als Hauptprodukt.
- [7] Cyclobutane mit Chromophoren können durch Photolyse bei Wellenlängen > 200 nm gespalten werden; siehe E. Schaumann, R. Ketcham, *Angew. Chem.* 94 (1982) 231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 225.
- [8] Direkte 185nm-Photospaltung eines funktionalisierten Cyclobutanderivats siehe M. G. Steinmetz, E. J. Stark, Y.-P. Yen, R. T. Mayes, R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7209.
- [9] Y. Inoue, K. Moritsugu, S. Takamuku, H. Sakurai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1976, 569.
- [10] C. J. Samuel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 131.
- [11] P. J. Kropp in A. Padwa: *Organic Photochemistry*, Vol. 4, Marcel Dekker, New York 1980, S. 1.
- [12] N. L. Bauld, D. J. Bellville, P. Pabon, R. Chelsky, G. Green, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2378.

Zur Reaktion von [2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleimimid]nickel(II)-chlorid mit PhE(SiMe₃)₂ (E = P, As)**

Von Dieter Fenske* und Kurt Merzweiler

Phosphankomplexe von NiCl₂ reagieren mit silylierten Phosphanen auf unterschiedliche Weise, z. B. erhält man durch Umsetzung von (R₃P)₂NiCl₂ (R = C₂H₅) und LiP(SiMe₃)₂ Diphosphenkoplexe (R₃P)₂Ni(PSiMe₃)₂^[1]. Dagegen führt die Reaktion von NiCl₂ und PPh₃ mit PhP(SiMe₃)₂ zu Clustern Ni₈X₄(PPh₃)₄(μ ₄-PPh)₆ (X = Cl[⊖], CO)^[2]. Um derartige Cluster mit zweizähnigen Phosphanliganden herzustellen, setzten wir den NiCl₂-Komplex **1**^[3] von 2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleimid mit PhP(SiMe₃)₂ um. Dabei entsteht in 60% Ausbeute der gelbe Diphosphenkoplex **2**^[4]. Unter analogen Bedingungen erhält man aus **1** und PhAs(SiMe₃)₂ eine zu **2** isostrukturale Verbindung mit einem PhAs=AsPh-Liganden^[4].



Nach ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen reagiert das Silylphosphan zunächst mit dem Maleimid-Liganden. Die Diphospheneinheit am Nickel bildet sich anschließend vermutlich über einen Komplex mit zwei terminalen PhP(SiMe₃)-Gruppen analog zu Reaktionen von (R₂P-CH₂CH₂-PR₂)NiCl₂ mit LiP(SiMe₃)₂ und R'P(SiMe₃)₂^[5] (R = Et, cyclo-C₆H₁₁; R' = Me, Ph, tBu).

Im IR-Spektrum von **2** und **3** beobachtet man $\tilde{\nu}$ (C=C) bei 1542 und 1522 bzw. 1534, 1555 und 1572 cm⁻¹. Für die P-Atome der PPh₂- bzw. PPh-Liganden findet man im ³¹P-NMR-Spektrum von **2** jeweils ein Triplet (J_{PP} = 30 Hz) bei δ = +36.5 bzw. -4.9^[6].

Die Kristallstrukturanalyse ergab, daß **2**^[7] und **3** (Abb. 1)^[8] praktisch die gleiche Molekülstruktur haben. Im Diar-

* Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. K. Merzweiler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Gebäude-Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Institut für Kristallographie (Kristallographische Daten) unterstützt. Prof. Dr. H. Schäfer (Karlsruhe) danken wir für die Hilfe bei der Diskussion der ³¹P-NMR-Spektren.

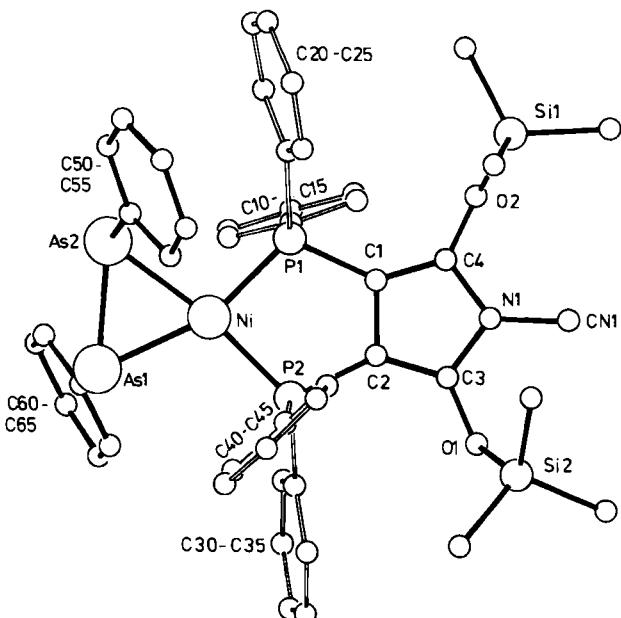
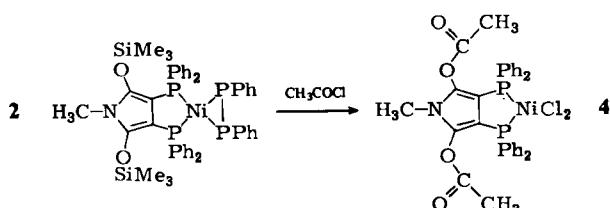


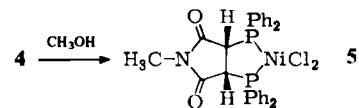
Abb. 1. Molekülstruktur von 3 [8] im Kristall [13]. Wichtigste Bindungs-längen [pm]: Ni-P 214–215.0(2), Ni-As1 236.0(1), Ni-As2 236.4(1), As1-As2 237.2(1), C1-C2 145.9(9), C2-C3 137.1(9), C-O 134.5(8), C-N 139.6(8), C1-C4 135.5(8), Si-O 169.0(2), Si-C 185.0(1), As1-C60 199.0(8), As2-C50 197.0(7); wichtigste Bindungswinkel [$^\circ$]: P1-Ni-P2 92.9(1), As2-Ni-P1 100.5(1), As1-Ni-P2 106.7(1), As1-Ni-P1 160.4(1), As2-Ni-P2 160.0(1), As2-Ni-As1 59.9(1), Ni-As1-As2 59.9(1), As2-As1-Ni 59.8(1), C60-As1-Ni 90.9(2), C50-As2-Ni 95.0(1), As2-As1-C60 93.4(2), As1-As2-C50 101.0(2). Wichtigste Bindungs-längen [pm] und -winkel [$^\circ$] für die analoge Struktur von 2 [7]: Ni-P1 215.4(1), Ni-P2 215.7(1), Ni-P3 225.7(1), Ni-P4 225.3(1), P3-P4 214.0(1), die übrigen Bindungs-längen entsprechen innerhalb der Standardabweichung denen von 3; P1-Ni-P2: 92.9(1), P4-Ni-P1 159.0(1), P2-Ni-P4 106.8(1), P1-Ni-P3 105.0(1), P2-Ni-P3 160.9(1), P3-Ni-P4 56.7(1), Ni-P3-P4 61.6(1), Ni-P4-P3 61.8(1), Ni-P3-C50 94.6(1), Ni-P4-C60 99.5(1), P4-P3-C50 100.7(1), P3-P4-C60 101.3(1) (P3 \cong As2; P4 \cong As1).

senkomplex 3 ist Ni etwa planar von den As-Atomen der PhAs=AsPh-Einheit und den P-Atomen der PPh_2 -Gruppen koordiniert. Mit 214.0(1) bzw. 237.2(3) pm ist der P-P- bzw. As-As-Abstand im PhE=EPh-Liganden von 2 bzw. 3 deutlich kürzer als eine E–E-Einfachbindung und entspricht dem Wert, den man auch bei anderen Komplexen mit „side on“-koordiniertem PhE=EPh gefunden hat^[9].

In 2 und 3 ist der PhE=EPh-Ligand *trans*-konfiguriert^[9]. Dabei befinden sich die Atome C50-P3-P4-C60 bzw. C50-As2-As1-C60 nahezu in einer Ebene. Die Diederwinkel betragen für C50-P3-P4-C60 175.7° und für C50-As2-As1-C60 178.3°. Unter der Voraussetzung, daß Ni⁰ vorliegt, enthält Ni mit den beiden PPh_2 - und dem PhE=EPh-Liganden 16 Valenzelektronen. Als Folge der SiMe_3 -Übertragung auf die CO-Gruppen des *N*-Methylmaleimidins entsteht ein PPh_2 -substituiertes Derivat von 2,5-Bis(trimethylsiloxy)-*N*-methylpyrrol. Dies kann man deutlich an den Bindungs-längen des planaren Fünfrings erkennen. Setzt man 2 mit CH_3COCl um, entsteht das rote Acylderivat 4. Zugleich wird der Diphosphhenligand verdrängt und Ni⁰ zu Ni²⁺ oxidiert.



Im IR-Spektrum von 4 findet man $\tilde{\nu}(\text{CO})$ bei 1782 cm⁻¹ und $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ bei 1542 cm⁻¹. Nach der Kristallstrukturanalyse ist Ni verzerrt quadratisch-planar von zwei P-Atomen und zwei Cl⁻ koordiniert^[10]. Die Cl-Liganden liegen 48 pm oberhalb bzw. unterhalb der Ebene, die von Ni und den P-Atomen gebildet wird. Ebenso wie in 2 und 3 ist der Pyrrolring eben.



4 reagiert mit CH_3OH unter Hydrolyse und Umlagerung zu 5. Vermutlich entsteht 5 über ein instabiles Derivat des 2,5-Dihydroxypyrrols, das unter Keto-Enol-Tautomerie isomerisiert. Diese Beobachtung entspricht der Erfahrung, daß auch Hydroxypyrrrol leicht in die Ketoform umgelagert werden kann^[11]. Wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, findet dabei die H-Wanderung unter Bildung des *cis*-Isomers 5 statt^[12]. Ni ist planar von zwei P-Atomen und zwei Cl⁻-Liganden koordiniert; ein P-Atom liegt 88, das andere 188 pm oberhalb der ausgleichenden Ebene des Succinimidringes. 5 entsteht ebenfalls aus 2 durch Umkristallisation aus einem Gemisch von 1,2-C₂H₄Cl₂ und CH_3OH .

Eingegangen am 17. April 1984 [Z 803]

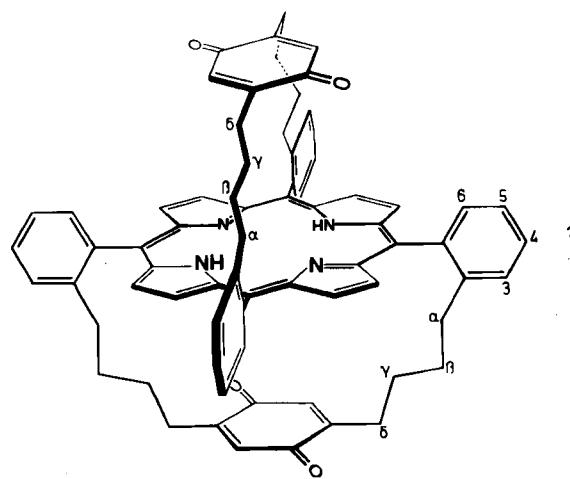
- [1] H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1358.
- [2] D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem. 96* (1984) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 160.
- [3] H. J. Becher, W. Bensmann, D. Fenske, *Chem. Ber.* 110 (1977) 315.
- [4] Arbeitsvorschriften: 2: 21.14 g (0.0187 mol) 1 werden in 100 mL Tetrahydrofuran (THF) gelöst und unter N_2 mit 9.7 g (0.038 mol) $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. In wenigen Minuten entsteht eine dunkelbraune Lösung. Nach 12 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 100 mL Toluol gelöst. 2 fällt als feinkristalliner Niederschlag aus (Ausbeute \approx 60%); Kristallisation aus Toluol ergibt dunkelgelbe Kristalle. – 3: analog zu 2 aus 11.1 g (0.0182 mol) 1 und 11 g (0.037 mol) $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$. 3 fällt aus Toluol als roter, kristalliner Niederschlag aus (Ausbeute 50%). – 4: 2 wird als Rohprodukt eingesetzt; nach Auflösen des Rückstands in Toluol versetzt man mit 10 mL CH_3COCl . Dabei fällt 4 in Ausbeuten von 70% aus. Kristallisation aus 1,2-C₂H₄Cl₂/Aceton ergibt dunkelrote Kristalle. – 5: 3.48 g 4 (0.005 mol) löst man in 100 mL 1,2-C₂H₄Cl₂ und versetzt mit 10 mL CH_3OH . 5 fällt als feinkristalliner, gelber Niederschlag aus (Ausbeute 80%).
- [5] H. Schäfer, D. Binder, unveröffentlicht.
- [6] Es läßt sich nicht entscheiden, ob es sich bei den beiden Multipletts um echte Triplett eines A_2X_2 -Spinsystems mit *cis*- $^2J_{\text{pp}}=$ *trans*- $^2J_{\text{pp}}$ handelt oder um zwei Pseudotriplets eines AA'XX'-Spinsystems mit *cis*- $^2J_{\text{pp}}+$ *trans*- $^2J_{\text{pp}}=60$ Hz und $^1J_{\text{pp}}>300$ Hz.
- [7] 2 (180 K): $a = 1227.3(4)$, $b = 1463.5(6)$, $c = 1521.6(7)$ pm, $\alpha = 108.11(3)$, $\beta = 96.46(3)$, $\gamma = 113.38(3)$, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 6.98$ cm⁻¹; Syntex R3, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, bis $2\theta = 56^\circ$, 11562 Reflexe, davon 10497 mit $I > 2\sigma(I)$; Strukturlösung mit Patterson-Methoden, anisotrope Verfeinerung aller Atome (außer Ph–H) führt zu $R_1 = 0.041$, $R_2 = 0.045$.
- [8] 3 (180 K): $a = 1187.4(4)$, $b = 1846.4(7)$, $c = 2176.4(9)$ pm, $\beta = 105.16(3)$, Raumgruppe $\text{P}2_1/n$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 20.0$ cm⁻¹; Syntex R3, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, bis $2\theta = 55^\circ$, 11233 Reflexe, davon 8648 mit $I > 2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit Patterson-Methoden, anisotrope Verfeinerung aller Atome (H isotrop) führt zu $R_1 = 0.068$, $R_2 = 0.066$.
- [9] I. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem. 95* (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl. 1983*, 1477; zit. Lit.; B. Deppisch, H. Schäfer, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 748; H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem. 95* (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 154; J. Chatt, P. Hitchcock, A. Pidcock, C. P. Warrens, K. R. Dixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 932.
- [10] 4 (180 K): $a = 2207.0(10)$, $b = 9503.0(5)$, $c = 1540.0(9)$ pm; Raumgruppe $\text{Pna}2_1$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 9.2$ cm⁻¹; Syntex R3, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, bis $2\theta = 55^\circ$, 5104 Reflexe, davon 3902 mit $I > 2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit Patterson-Methoden, anisotrope Verfeinerung aller Atome (H isotrop) führt zu $R_1 = 0.043$, $R_2 = 0.042$. – Wichtigste Bindungs-längen [pm] (Numerierung der Atome \cong 3 in Abb. 1): Ni-P1 217.7(1), Ni-P2 213.0(1), Ni-C11 220.3(1), Ni-Cl2 220.9(1), C1-C2 142.5(7), C2-C3 135.1(7), C3-N1 138.3(6), N1-C4 138.7(7), C4-C1 136.5(6), C3-O1 137.8(6), C4-O2 136.3(6), wichtigste Bindungswinkel [$^\circ$]:

- P1-Ni-P2 90.5(1), P1-Ni-C11 167.1(1), P2-Ni-C11 88.7(1), P1-Ni-C12 89.2(1), P2-Ni-C12 167.7(1), C11-Ni-C12 94.3(1).
- [11] A. R. Katritzky, *Chimia* 24 (1970) 134; H. Plieninger, M. Decker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 598 (1956) 198.
- [12] **5** (180 K): $a = 1465.3(6)$, $b = 1863.4(7)$, $c = 2308.6(9)$ pm; Raumgruppe Pbca, $Z = 8$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 7.6 \text{ cm}^{-1}$; Syntex R3, MoK_α , bis $2\theta = 50^\circ$, 5805 Reflexe, davon 4116 mit $I > 2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit Patterson-Methoden, anisotrope Verfeinerung aller Atome (H isotrop) führt zu $R_1 = 0.058$, $R_2 = 0.054$. – Wichtigste Bindungsängste [pm] (Numerierung der Atome $\cong 3$ in Abb. 1): Ni-P 214.0(2), Ni-C1 219.6–220.8(2), C1-C2 153.7(9), C2-C3 151.8(9), C3-N1 138.0(9), N1-C4 138.1(8), C4-C1 153.0(9), C3-O1 121.1(8), C4-O2 120.5(8), C1-HC1 96.0(30), C2-HC2 99.0(35); wichtigste Bindungswinkel [$^\circ$]: P1-Ni-P2 89.6(1), P1-Ni-C11 89.0(1), P2-Ni-C11 169.0(1), P1-Ni-C12 169.9(1), P2-Ni-C12 88.4(1), C11-Ni-C12 94.9(1).
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50908, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthese eines sandwichartig zwischen zwei *p*-Benzochinon-Einheiten gebundenen Porphyrins

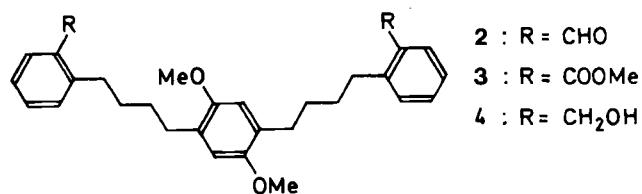
Von Jürgen Weiser und Heinz A. Staab*

Ausgelöst durch die große biochemische Bedeutung von Elektron-Transfer-Reaktionen zwischen Porphyrinen und *p*-Benzochinonen wurden kürzlich mehrere intramolekulare Porphyrin-Chinon-Modellsysteme mit dem Ziel synthetisiert, die räumlichen Voraussetzungen dieser Elektron-Transfer-Reaktionen aufzuklären^[1]. Bei den meisten dieser Systeme waren Porphyrin und Chinon jedoch nur durch eine einzige Kette oder durch zwei relativ lange heteroatomhaltige Brücken kovalent verknüpft; eine klar definierte Molekülgeometrie war in diesen Fällen nicht gewährleistet. Wir berichten nun über Verbindung **1**, deren Synthese wir unabhängig bei Untersuchungen über intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkungen begonnen hatten^[2]. **1** ist gegenüber bisherigen Porphyrin-Chinon-Systemen dadurch ausgezeichnet, daß zwei *p*-Benzochinon-Einheiten durch vier Kohlenwasserstoff-Brücken in einer relativ starren Anordnung sandwichartig über und unter dem Zentrum des Porphyrins gebunden sind.



Die wichtigste Vorstufe zur Synthese von **1** war 2,2'-(2,5-Dimethoxy-1,4-phenylenbis(tetramethylene))dibenzaldehyd **2**, dessen Herstellung wie folgt gelang: 3,3'-(2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen)di-1-propanol^[3] wurde zum Dialdehyd

oxidiert (Pyridinium-chlorochromat, Dichlormethan, 3 h, 20°C; 68% Ausbeute; $F_p = 85\text{--}87^\circ\text{C}$)^[4]. Doppelte Wittig-Reaktion mit (2-Methoxycarbonylbenzyl)triphenylphosphonium-bromid (MeONa, MeOH, 60°C; 65%) ergab 2,2'-(2,5-Dimethoxy-1,4-phenylenbis(3-butenylen))dibenzoesäure-methylester (*Z/E*-Gemisch)^[4], der zum Diester **3** hydriert wurde (Pd/C, Methanol/Essigsäureethylester; quantitativ; $F_p = 79\text{--}81^\circ\text{C}$)^[4]. Reduktion (LiAlH₄, Tetrahydrofuran, 3 h Rückfluß; 92%) führte zum Dialkohol **4** ($F_p = 128\text{--}130^\circ\text{C}$)^[4], aus dem durch Oxidation der Dialdehyd **2** erhalten wurde (Pyridinium-chlorochromat, Dichlormethan, 3 h, 20°C; 90%; $F_p = 90\text{--}92^\circ\text{C}$)^[4].



In Analogie zur Synthese von Tetraphenylporphyrin (TPP)^[5] wurde **2** in siedender Propionsäure mit Pyrrol (Molverhältnis 1:2, 4 h) umgesetzt. Angesichts der Difunktionalität von **2** war es nicht unerwartet, daß die Hauptprodukte dieser Reaktion Oligomere und Polymere sind, die jedoch aufgrund ihrer Unlöslichkeit und durch Chromatographie (Silicagel, Toluol) abgetrennt werden konnten. Bei der Porphyrin-Fraktion zeigte ein Dünn-schichtchromatogramm (Silicagel, Toluol/Cyclohexan 3:1) die Anwesenheit von drei Produkten, die offenbar den drei Kondensationsmöglichkeiten^[6] entsprechen. Durch wiederholte Säulenchromatographie (Silicagel, Toluol/Cyclohexan, 3:1) wurde Fraktion A ($R_F \approx 0.27$) rein erhalten (Ausbeute ca. 0.1%), während von den Fraktionen B und C bisher nur C ($R_F \approx 0.15$) mit etwa 95proz. Reinheit angereichert werden konnte (Ausbeute ca. 0.5%)^[7].

Verbindung A bildet violette Mikrokristalle ($F_p = 267\text{--}269^\circ\text{C}$, aus Dichlormethan/Methanol). Elementaranalyse, UV-Spektrum (sehr ähnlich dem von TPP) und Massenspektrum [$m/z = 1106$ (M^+ , 100%), 1092 (8), 1091 (8), 1079 (16), 1078 (19), 553 ($M^+ / 2$, 40)] stützen die Struktur eines doppelt überbrückten Porphyrins. ¹H-NMR-Daten bestätigen darüber hinaus, daß A von den drei Möglichkeiten tatsächlich die Struktur **5** hat, in der die beiden Brücken jeweils zwei gegenüberliegende *meso*-Positionen des Porphyrins verbinden und infolgedessen auf entgegengesetzten Seiten der Porphyrin-Ebene angeordnet sein müssen [¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): $\delta = -2.79$ (s, 2 H, NH), 0.09–0.14 (dd', 8 H, δ -CH₂), 0.40–0.47 (m, 8 H, γ -CH₂), 0.78–0.84 (m, 8 H, β -CH₂), 1.97 (s, 12 H, OCH₃), 2.07–2.09 (dd', 8 H, α -CH₂), 4.31 (s, 4 H, dimethoxy-subst. Ring), 7.52–7.54 (d', $J = 7.5$ Hz, 4 H, 3-H), 7.57–7.61 (dd', $J \approx 7.4$ Hz, 4 H, 5-H), 7.67–7.71 (dd', $J \approx 7.4$ Hz, 4 H, 4-H), 8.18–8.20 (d', $J \approx 7.3$ Hz, 4 H, 6-H), 8.55 (s, 8 H, β -Pyrrol-H)]. Von diesen Daten sind die folgenden für die Strukturzuordnung besonders aufschlußreich: Für die acht β -Pyrrol-Protonen wird nur ein Singulett gefunden; einander entsprechende Methylen-Protonen der vier Brücken sind äquivalent und im Vergleich zu denen in **2** – von den α - zu den δ -Protonen zunehmend – aufgrund der Porphyrin-Anisotropie abgeschirmt; die je zwei aromatischen Protonen der Ringe ober- und unterhalb der Porphyrin-Ebene sind äquivalent und ergeben ein Singulett, das gegenüber dem Signal der entsprechenden Protonen in **2** um $\Delta\delta = 2.33$ hochfeldverschoben ist; die vier Methoxy-Gruppen zeigen ebenfalls nur ein einziges Singulett mit einer Hochfeld-

* Prof. Dr. H. A. Staab, Dipl.-Chem. J. Weiser
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg