

bindungen (Thiolen und Sulfiden) durch eine Elektronenübertragung eingeleitet wird (Schema 2). Mit dieser Annahme gelingt es, alle drei Reaktionstypen, d.h. die Reduktion durch Thiole ($X=H$, Weg A), die Sauerstoffübertragung bei den Sulfiden ($X=R''$, Weg B) und die katalytische Spaltung beider ($X=H$, R'' , Weg C), in einheitlicher Weise zu erklären.

Die Elektronenübertragung unter Beteiligung von Dioxetanen bildet die Grundlage des CIEEL-Mechanismus^[9]. Auch die katalytische Zersetzung der Dioxetane durch Amine in einer Dunkelreaktion^[10] soll über Radikalionenpaare verlaufen. Zweiwertige Schwefelverbindungen haben verhältnismäßig niedrige Oxidationspotentiale^[11], so daß diese Elektronenübertragung auf peroxidische Oxidationsmittel wahrscheinlich erscheint. Zwar sind Radikalkationen von Sulfiden^[8] und Thiolen^[12] bekannt, neu ist jedoch, daß solche reaktiven Zwischenstufen in Redoxreaktionen mit Peroxiden gebildet werden. Zur Zeit werden Versuche mit polycyclischen aromatischen Schwefelverbindungen als Einelektronendonoren durchgeführt, deren Radikalkationenchemie bereits gut untersucht ist, z. B. mit Chlorpromazin^[13]. Vorläufige Ergebnisse mit Phenothiazin zeigen, daß tatsächlich das Radikalkation^[14] bei der Behandlung mit 1 oder 3 entsteht. Wichtig für unsere Zwecke ist jedoch, daß die Elektronenübertragung offenbar auch zwischen Dioxetanen und Thiolen wie Glutathion stattfindet. Die Bildung von Thylradikalen durch Abstraktion des Wasserstoffatoms aus dem Thiol statt einer Elektronenübertragung (Schema 2) ist unwahrscheinlich, weil auch die Trimethylsilylderivate von Thiolen Dioxetane reduzieren und dabei Disulfide bilden. Sicherlich können auch andere Mechanismen als der von Schema 2 zur Erklärung unserer Resultate dienen, so daß weitere Untersuchungen notwendig sind, um den hier vorgeschlagenen neuartigen Redoxprozeß zu stützen.

Unabhängig davon, daß der Mechanismus noch nicht völlig bewiesen ist, bedeutet die Tatsache, daß Glutathion und andere in der Natur vorkommende Thiole wie Cystein und Penicillamin (Tabelle 1) Dioxetane quantitativ zu den vicinalen Diolen reduzieren, daß diese Reaktion ein effizienter Weg zur Entgiftung solcher gentoxischer Substanzen in der Zelle ist. Tatsächlich ergaben erste Versuche, daß Buthioninsulfoximin (ein Inhibitor der Glutathionsynthese) die Cytotoxizität von **1** sowohl in HL60-Zellen (promyelozytäre Leukämiezellen) als auch in SHE-Zellen (Hamsterembryosfibroblasten) erhöht. Weiterführende Untersuchungen mit Bakterienstämmen und Zelllinien, die kein Glutathion produzieren, sollen zeigen, ob dies eine erhöhte Photo-Gentoxizität von 1,2-Dioxetanen zur Folge hat.

Eingegangen am 23. Oktober 1987 [Z 2487]

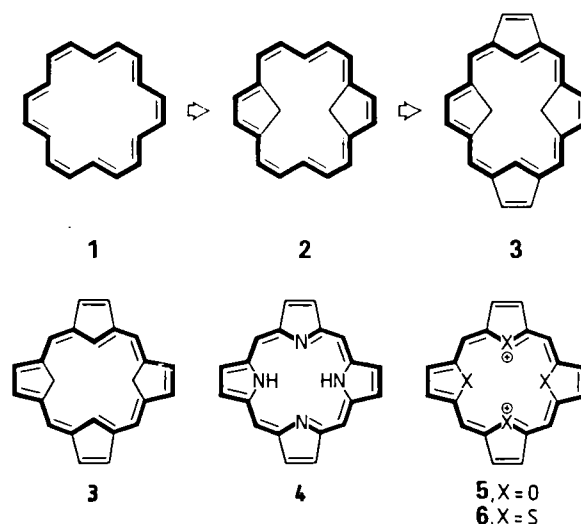
- [1] a) W. Adam, A. Beinhauer, B. Epe, R. Fuchs, A. Griesbeck, H. Hauer, P. Mützel, L. Nassi, D. Schiffmann, D. Wild in T. Friedberg, F. Oesch (Hrsg.): *Primary Changes and Control Factors in Carcinogenesis*, Deutscher Fachschriften-Verlag, Wiesbaden 1986, S. 64-67; b) J. W. Low, R. R. Koganty, K. R. Kopecky, *Photochem. Photobiophys.* 12 (1986) 295; c) L. Nassi, B. Epe, D. Schiffmann, W. Adam, A. Beinhauer, A. Griesbeck, *Carcinogenesis (London)* 8 (1987) 947; d) L. Nassi, D. Schiffmann, A. Favre, W. Adam, R. Fuchs, *Mutat. Res.*, im Druck.
- [2] W. Adam, G. Cilento, *Angew. Chem.* 95 (1983) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 529.
- [3] H. Sies, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1058.
- [4] C. Berse, R. Boucher, L. Pichè, *Can. J. Chem.* 37 (1959) 1733.
- [5] H. H. Wasserman, E. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 905.
- [6] B. S. Campbell, D. B. Denney, D. Z. Denney, L. S. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3850.
- [7] a) C. L. Perrin, T. Arrhenius, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5249; b) W. Adam, J. W. Diehl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 797.
- [8] Y. Watanabe, T. Numata, T. Iyanagi, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 1163.

- [9] G. B. Schuster, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 366.
- [10] T. Wilson, D. Chia-Sen in M. J. Cormier, D. M. Hercules, J. Lee (Hrsg.): *Chemiluminescence and Bioluminescence*, Plenum, New York 1973, S. 265-283.
- [11] H. Lindley, *Biochem. J.* 82 (1962) 418.
- [12] a) R. L. Petersen, D. J. Nelsen, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1978, 225; b) V. T. D'Souza, R. Nanjudiah, J. Baeza, H. H. Szmant, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1729.
- [13] G. R. Buettner, A. G. Motten, R. D. Hall, C. F. Chignell, *Photochem. Photobiol.* 44 (1986) 5.
- [14] C. Bodea, I. Silberg, *Adv. Heterocycl. Chem.* 9 (1968) 321.

Tetraoxaporphyrin-Dikation**

Von Emanuel Vogel*, Wilhelm Haas, Bernd Knipp,
Johann Lex und Hans Schmickler

Sondheimers [18]Annulen $1^{[1]}$, Musterbeispiel eines der Hückel-Regel entsprechenden einfachen Benzolhomologen, zeigt in bezug auf aromatischen Charakter eine auffällige Dichotomie: Das Molekül erfüllt zwar die physikalischen Aromatizitätskriterien, weist jedoch als Folge konformativer Beweglichkeit eine hohe Reaktivität auf, die an die von Polyenen erinnert. Ein Vergleich des reaktiven Verhaltens von **1** mit dem überbrückter Annulene wie 1,6-Methano[10]annulen^[2] läßt besonders deutlich zutage treten, daß Starrheit des Ringskeletts offenbar unabdingbare Voraussetzung ist, um einem $[4n+2]$ Annulen mit $n > 1$ chemische Stabilität zu verleihen.



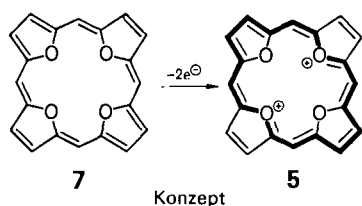
Unter den zahlreichen Möglichkeiten, das [18]Annulen **1** bei Wahrung der Planarität effizient zu versteifen^[3], hat der nach **2** und **3** erfolgte Einbau von zwei CH₂- und zwei CH=CH-Gruppen als innere bzw. äußere Brücken Modellcharakter. Das resultierende, bis heute unbekannte, überbrückte [18]Annulen **3** ist von hohem wissenschaftlichen Interesse, da es den Kohlenwasserstoff-Grundkörper der – als *die überbrückten Annulene der Natur* aufzufassenden – *Porphyrine* (**4**: Prophyrin^[4]) darstellt. Ebenso wie **3** harren die nicht minder aktuellen Sauerstoff- und Schwefel-Analoge^[5,6] der Porphyrine, das Tetraoxa- bzw. Tetrahiaporphyrin (**5** bzw. **6**), der Synthese. Bei Zugrundele-

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. W. Haas, B. Knipp, Dr. J. Lex,
Dr. H. Schmickler
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

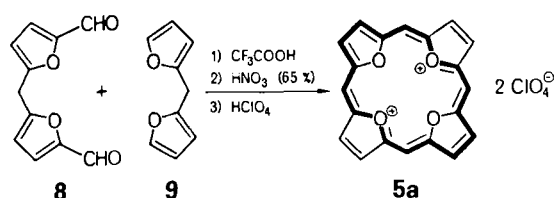
[**] Nach einem Plenarvortrag auf dem Autumn Meeting der Royal Society of Chemistry, Nottingham (England), 22.-24. September 1987.

gung eines 18 π -Elektronensystems handelt es sich bei **5** und **6** um Dikationen^[7], die durch Resonanzstrukturen mit Oxoniumsauerstoff bzw. Sulfoniumschwefel (siehe Formelbild) und solchen mit dikationischem C₂₀-Perimeter zu beschreiben sind. **5** weist mit großer Wahrscheinlichkeit, ähnlich planar-quadratischen Metalloporphyrinen, D_{4h}-Symmetrie auf, während im Falle von **6** aufgrund der Größe der Schwefelatome mit der Möglichkeit zu rechnen ist, daß das Molekül von der Planarität abweicht. Ungeachtet der Tatsache, daß Porphyrine heute allgemein als NH-überbrückte Diaza[18]annulene aufgefaßt werden, bestehen hinsichtlich der π -Elektronenstruktur dieser chemisch und biologisch eminent wichtigen tetrapyrrolichen Makrocyclen nach wie vor zahlreiche offene Fragen^[8]. Die Aussicht, mit Hilfe von **3**, **5** und **6** zu einem vertieften Verständnis der Bindungsverhältnisse in Porphyrinen zu gelangen, macht die drei neuen Ringsysteme zu attraktiven Synthesezielen.

Wir berichten hier über einen Zugang zum Tetraoxaporphyrin-Dikation **5** als Perchlorat **5a**. Als Synthesekonzept bot sich die Zweielektronen-Oxidation des (bisher gleichfalls unbekannten) sauerstoffüberbrückten [20]Annulens **7** an. Da **5** mit Sicherheit eine beträchtliche Resonanzstabilisierung aufweist, ist die Bereitschaft des Annulens **7** zum Elektronentransfer möglicherweise so stark, daß es als ein „Pseudometall“ aufgefaßt werden kann^[9]. Derartige Betrachtungen zu **5/7** waren auch Leitmotiv bei der in einer Paralleluntersuchung realisierten Synthese des Tetraoxaporphycen-Dikations **10** (als Perchlorat)^[10].



7, aufgrund der *p*-chinoiden Furan-Struktureinheiten^[11] vermutlich auch sehr polymerisationsfreudig, sollte im Prinzip durch eine MacDonald-Kondensation^[9,12] von 5,5'-Methylen-di-2-furaldehyd **8**^[13] mit 2,2'-Difurylmethan **9**, der anders als bei Porphyrin-Synthesen kein Dehydrierungsschritt folgen würde, auf einfache Weise synthetisierbar sein. Die Umsetzung von 1.02 g (5 mmol) **8** mit 0.74 g (5 mmol) **9** in 100 mL Dichlormethan in Gegenwart von 40 mL Trifluoressigsäure (2 h, Raumtemperatur) verlief jedoch wenig ermutigend, denn es entstand ein Reaktionsgemisch, dessen spektroskopische Untersuchung keinen Hinweis auf **7** gab. Die durch das Studium der Porphyrin-Literatur genährte Spekulation, daß **7** in latenter Form präsent sein könnte, war schließlich Anlaß, das Gemisch (vom Solvens befreit) unmittelbar mit 30 mL 65proz. Salpetersäure (48 h, Raumtemperatur) – wie bei der Präparie-



rung des Tetraoxaporphycen-Dikations **10**^[10] – zu oxidieren. Dieses unkonventionelle Experiment brachte in der Tat den Erfolg. Es entstand eine rotbraune Lösung, aus der

sich bei sehr langsamer Zugabe von 10 mL 70proz. Perchlorsäure das gewünschte Tetraoxaporphyrin-Dikation **5** als Perchlorat **5a** in violetten Kristallen (Nadeln) abschied [Zers. oberhalb 310°C; Ausb. 206 mg (8%)].

5a ist in gängigen organischen Solventien praktisch unlöslich. Von Wasser wird es in einer Oberflächenreaktion zersetzt, so daß als Lösungsmittel hauptsächlich starke Mineralsäuren, vorzugsweise konzentrierte Schwefelsäure (gute Löslichkeit), in Frage kommen^[14]. Der spektroskopische Strukturbeweis für **5a** gestaltete sich angesichts der hohen Symmetrie der Verbindung sowie der Tatsache, daß im Tetraoxaporphycen-Dikation **10** eine ideale Vergleichssubstanz zur Verfügung stand^[10], sehr einfach.

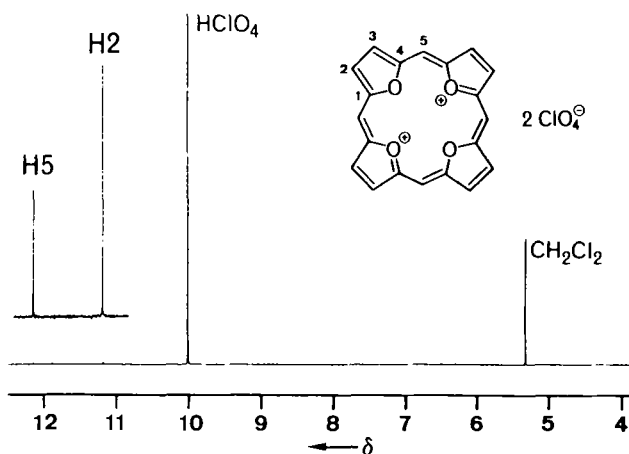


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **5a** (300 MHz, 68proz. DClO₄, CH₂Cl₂ int.).

Das ¹H-NMR-Spektrum (Tabelle 1 und Abb. 1) zeigt lediglich zwei Signale ($\delta = 12.13$ und 11.17) in dem Bereich, der für aromatisches, durch Oxonium-Resonanzstrukturen beschreibbares **5** vorauszusehen ist^[10,15], während komplementär hierzu im ¹³C-NMR-Spektrum drei Signale, eines für quartäre und zwei für protonenträgende sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome, auftreten. Wenn es noch eines Arguments für die enge strukturelle Verwandtschaft zwischen Porphyrin- und Porphycen-System^[10,16] bedurft hätte, so wird dieses durch die frappierende Übereinstimmung, die **5a** und **10** in den ¹H- und ¹³C-NMR-Parametern aufweisen, geliefert.

Tabelle 1. ¹H-NMR- (300 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (75.5 MHz) von **5a** und **10** (68proz. DClO₄, CH₂Cl₂ int.). Chemische Verschiebungen δ_H und δ_C und Kopplungskonstanten *J* [Hz].

	H2	H3	H5	C1	C2	C3	C4	C5
	² <i>J</i> (¹ H- ¹ H)			¹ <i>J</i> (¹³ C- ¹ H)				
5a	11.17		12.13	157.03	139.61			104.87
	<i>J</i> (2,3) = 4.71 [a]				188 [a]			168 [a]
10	10.93	11.46	11.30 [b]	159.25	140.52	135.91	148.12	118.84 [b]
	<i>J</i> (2,3) = 4.87				188	189	—	166
	<i>J</i> (9,10) = 11.6							

[a] Die Kopplungskonstanten von **5a** wurden in 68proz. DNO₃ bestimmt (bessere Löslichkeit); [b] δ_H von H9, δ_C von C9 (zur Numerierung von **10** siehe [10]).

Das UV/VIS-Spektrum von **5a** [in 96proz. H₂SO₄: $\lambda_{\max} = 298$ nm ($\epsilon = 7500$), 325 (7100), 341 (16700) sh, 351 (51000), 359 (79000), 370 (1020000), 470 (430) sh, 486 (1330) sh, 494 (1580) sh, 499 (1910), 524 (18600), 529

(14600) sh, 543 (3400) sh, 569 (1600)] hat ebenso wie das von **10** den für Porphyrin-Spektren charakteristischen Habitus: eine starke B-Bande (Soret-Bande) im nahen Ultraviolett und schwächere Q-Banden im sichtbaren Bereich^[18]. Wie aus Abbildung 2 ersichtlich, wirkt sich der

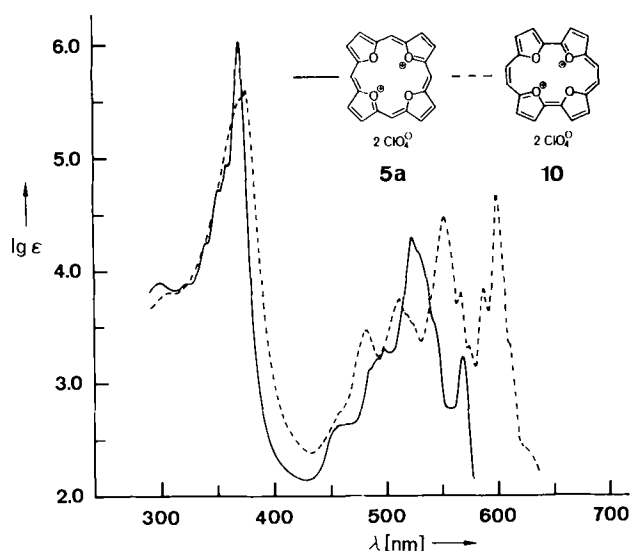


Abb. 2. UV/VIS-Spektren von **5a** (96proz. H_2SO_4) und **10** (70proz. HClO_4).

Übergang von **10** zu **5a** im Spektrum hauptsächlich darin aus, daß sich die Aufspaltung bei beiden Arten von Banden, insbesondere bei den Q-Banden, reduziert. Es liegt nahe, diese Änderungen im Sinne des Wechsels von einem D_{2h} - zu einem D_{4h} -Spektrrentyp zu interpretieren (Analogie von Porphyrin- versus Metalloporphyrin-Spektren)^[17]. Das IR-Spektrum von **5a** ist relativ bandenarm^[18], was mit der Annahme in Einklang steht, daß **5** analog planar-quadratischen Metalloporphyrinen^[19] D_{4h} -Symmetrie besitzt (**5** dieser Symmetrie läßt siebzehn IR-aktive in-plane- und fünf IR-aktive out-of-plane-Normalschwingungen erwarten).

Einblick in die Molekülstruktur von **5a** gewährte eine Röntgenstrukturanalyse^[20] (Abb. 3). Das Dikation **5** ist praktisch eben (maximaler Abstand der C- und O-Atome von der mittleren Ebene: ± 0.03 Å; maximaler Torsionswinkel: 2.6°) und hat die vermutete D_{4h} -Symmetrie (nur leicht gestört). Die Molekülgestalt von **5** (Aufsicht, Abb. 3 oben) entspricht zwar weitgehend der des Porphyrins **4**^[21], doch hat der Austausch der Stickstoff- durch Sauerstoffatome zur Folge, daß die $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindungslängen der Heterofinfringe – bei annähernder Konstanz der $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$ -Bindungslängen – auffallend verkürzt sind [1.442 versus 1.406 Å (Mittelwerte)] und sich parallel hierzu der interne Bindungswinkel an den *meso*-Methin-Kohlenstoffatomen um ca. 3.7° [von 127.1 auf 130.8° (Mittelwerte)] aufweitet. Diese Strukturveränderungen, die einer Kontraktion des C_{20} -Molekülperimeters gleichkommen, tangieren interessanterweise nicht die Dimension des inneren Hohlraums: die $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände ($\text{O}\cdots\text{O}'$: 2.869 Å; $\text{O}\cdots\text{O}''$: 2.900 Å) sind innerhalb der Fehlergrenze den $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abständen im Porphyrin (zwischen 2.879 und 2.901 Å) gleich^[22]. Nach den Seitenansichten des Moleküls (Abb. 3 unten) lassen sich dem dikationischen Tetraoxaporphyrin gemäß der Stöchiometrie zwei Perchlorat-Ionen, die ober- und unterhalb des Ringgerüsts lokalisiert sind, zuordnen.

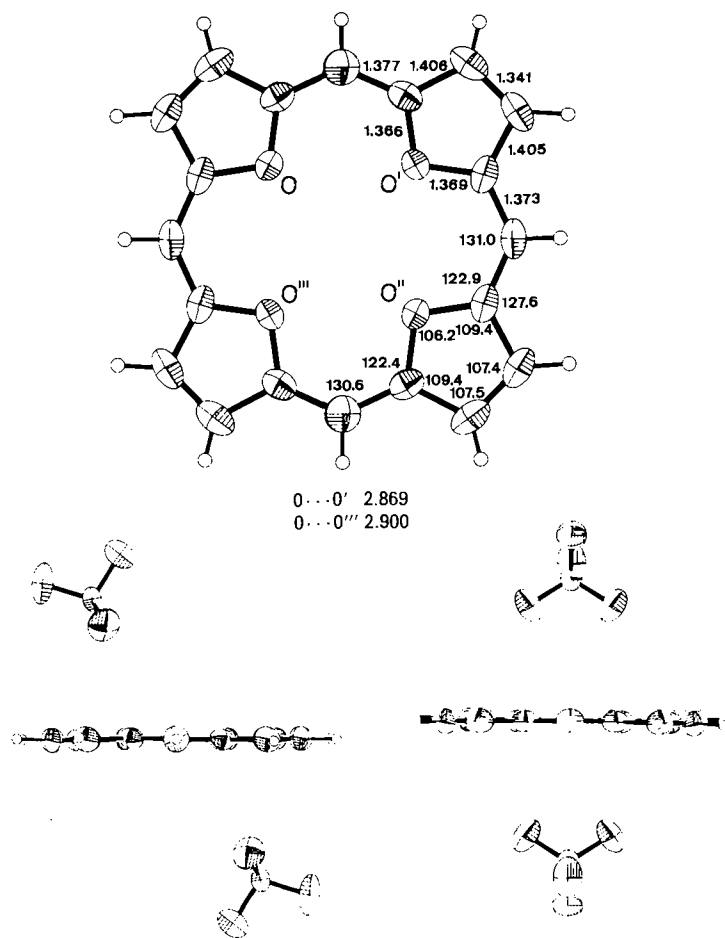


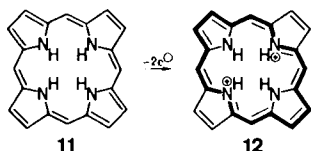
Abb. 3. Struktur von **5a** im Kristall. Oben: Aufsicht (Tetraoxaporphyrin-Dikation); unten: zwei Seitenansichten (Drehung um 90°) einer isolierten Einheit, bestehend aus einem Tetraoxaporphyrin-Dikation und zwei Perchlorat-Ionen. Ausgewählte Bindungslängen, Kontaktabstände [Å] und Bindungswinkel $[\circ]$; Standardabweichungen ca. 0.003 Å bzw. 0.2° . Die Schwingungselipsoide geben 40% Wahrscheinlichkeit wieder.

Angeht der langjährigen Historie der Chemie der Porphyrine erscheint es verwunderlich, daß das konzeptionell sehr einfache Tetraoxaporphyrin-Dikation **5** so lange unbekannt blieb. Die Synthese dieser Verbindung nimmt in unserer Forschung einen hohen Stellenwert ein, denn sie bedeutet einen Brückenschlag zwischen der Annulen- und der Porphyrin-Chemie, ein Ziel, das wir anvisierten, seit uns vor mehr als zwei Jahrzehnten im 1,6-Imino[10]annulen^[23] erstmals ein NH-überbrücktes $[4n+2]$ Annulen begegnete.

Eingegangen am 22. September 1987 [Z 2438]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] F. Sondheimer, I. C. Calder, J. A. Elix, Y. Gaoni, P. J. Garratt, K. Grohmann, G. di Maio, J. Mayer, M. V. Sargent, R. Wolovsky in: *Aromaticity, Special Publication No. 21*, Chemical Society, London 1967, S. 75; K. Stöckel, F. Sondheimer, *Org. Synth.* 54 (1974) 1; P. J. Garratt: *Aromaticity*, Wiley, New York 1986.
- [2] E. Vogel in: *Aromaticity, Special Publication No. 21*, Chemical Society, London 1967, S. 113; E. Vogel, W. Klug, A. Breuer, *Org. Synth.* 54 (1974) 11.
- [3] G. M. Badger, J. A. Elix, G. E. Lewis, *Aust. J. Chem.* 19 (1966) 1221; T. Otsubo, R. Gray, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2449; H. Ogawa, N. Sadakari, T. Imoto, I. Miyamoto, H. Kato, Y. Taniguchi, *Angew. Chem.* 95 (1983) 412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 417; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 471. Kekulen [F. Diederich, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 90 (1978) 383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 372] kann formal als ein konformativ starres [18]Annulen betrachtet werden.

- [4] Nach den neuen IUPAC-Nomenklaturregeln für Tetrapyrrole [*Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 779] wird die Porphyrin-Stammverbindung nicht mehr, wie bisher üblich, als Porphin, sondern als Porphyrin bezeichnet.
- [5] Mono- und Dioxaporphyrine wurden durch die eleganten Arbeiten von A. W. Johnson über Strukturvarianten der Porphyrine bekannt: A. W. Johnson in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 729. 21,22-Dioxa- und 21,23-Dioxaporphyrine (alkylsubstituiert) weisen eine unerwartet hohe Basizität auf und konnten als freie Basen bislang nicht rein gewonnen werden; isoliert wurden die stabilen Hydrobromide [6a].
- [6] Über Mono- und Dithiaporphyrine sowie über Diselenaporphyrine wurde verschiedentlich berichtet: a) M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. C* 1971, 3681; b) A. Ulman, J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6540; c) A. Ulman, J. Manassen, F. Frolow, D. Rabinovich, *ibid.* 101 (1979) 7055; d) R. L. Hill, M. Gouterman, A. Ulman, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1450; e) L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. I. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4428; f) zur versuchten Synthese von Tetraethiaporphyrinen siehe: M. Ahmed, O. Meth-Cohn, *J. Chem. Soc. C* 1971, 2104.
- [7] Streng genommen entsprechen 5 und 6 dem diprotonierten Porphyrin.
- [8] a) J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6801 (in dieser Arbeit wurde das Tetraoxaporphyrin-Dikation 5 erstmals diskutiert); b) M. Gouterman in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins*, Vol. III, Academic Press, New York 1978, S. 1; c) I. Gutman, *Croat. Chem. Acta* 58 (1985) 359.
- [9] Das Stickstoff-Analogon von 7, das ebenfalls noch unbekannte Isophlorin 11, besitzt sehr wahrscheinlich eine so hohe Neigung zur Zweielektronen-Oxidation (Bildung von diprotoniertem Porphyrin 12), daß

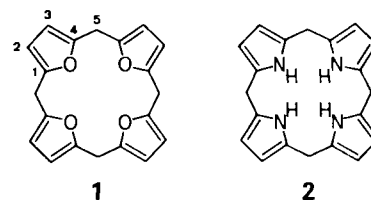


- kaum eine Chance zu seiner Isolierung besteht; siehe hierzu die Diskussion von R. B. Woodward im Zusammenhang mit der Synthese des Chlorophylls [*Angew. Chem.* 72 (1960) 651].
- [10] E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, H. Schmickler, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 3.
- [11] H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel, C. W. Theobald, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1428; W. S. Trahanovsky, M.-G. Park, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1448.
- [12] G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4384; J. A. S. Cavaleiro, A. M. d'A. Rocha Gonsalves, G. W. Kenner, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1974, 1771.
- [13] P. S. Clezy, V. Diakiw, *Aust. J. Chem.* 24 (1971) 2665; P. S. Clezy, C. Parnis, *ibid.* 25 (1972) 2055.
- [14] Versuche zur Herstellung von Salzen mit günstigeren Löslichkeitsverhältnissen sind im Gange.
- [15] Im gleichen Resonanzbereich ($\delta = 10-12$) finden sich die Signale der vinylischen Protonen von diprotonierten Dioxaporphyrinen [6a].
- [16] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 257.
- [17] Eine eingehende Analyse der Absorptionsspektren ist in einer Zusammenarbeit mit G. Hohlneicher (Universität Köln) und J. Michl (University of Texas at Austin) vorgesehen.
- [18] IR-Spektrum (Nujol) von 5a: $\bar{\nu} = 3129, 3112, 3062, 1569, 1495, 1446, 1365, 1221, 1149, 1096$ (ClO_4^-), 1049 (ClO_4^-), $972, 959, 936, 900, 845, 819, 798, 696, 685, 623$ (ClO_4^-) cm^{-1} .
- [19] H. Ogoshi, Y. Saito, K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 4194.
- [20] $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_{12}$, Zers. oberhalb 310°C , Kristalle aus $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$; monoklin, Raumgruppe $\text{C}2/m$, $Z=2$; $a=14.330(3)$, $b=12.237(3)$, $c=5.887(1)$ Å, $\beta=100.97(2)^\circ$; $\rho_{\text{ber}}=1.688 \text{ g cm}^{-3}$; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [Raumtemperatur, $\lambda_{\text{Mo}}=0.71069$ Å, $\theta_{\text{Mo}}(\text{max})=27^\circ$]; Verfeinerung (C, Cl, O anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 937 Reflexen mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$; $R=0.043$, $R_w=0.049$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52872, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [21] B. M. L. Chen, A. Tulinsky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4144.
- [22] Der Übergang von 4 zu 5 beeinflusst die Strukturparameter in den Heterofünfringen in fast gleicher Weise wie der Übergang von Porphycen zum Tetraoxaporphycen-Dikation.
- [23] E. Vogel, W. Pretzer, W. A. Böll, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3613.

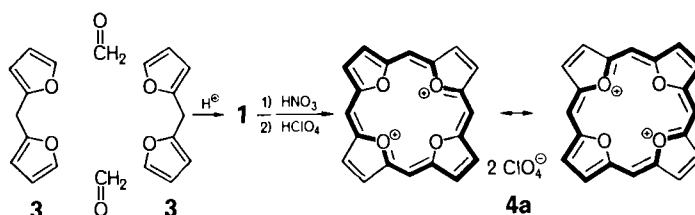
Tetraoxaporphyrinogen (Tetraoxaquateren): Oxidation zum Tetraoxaporphyrin-Dikation

Von Wilhelm Haas, Bernd Knipp, Martin Sicken, Johann Lex und Emanuel Vogel*

Die Porphyrinogene, farblose tetrapyrrolische Makrocyclen des Strukturtyps 2, spielen in der Porphyrin-Chemie eine Schlüsselrolle, denn sie sind die primären cyclischen Zwischenprodukte der Biosynthese von Hämen und Chlorophyllen^[1] sowie wichtiger Synthesen von Porphyrinen im Laboratorium^[2]. Hervorstechendes chemisches Merkmal dieser Hexahydroporphyrine ist die Leichtigkeit, mit der sie (selbst im festen Zustand) durch Luftsauerstoff und andere Oxidantien unter Bildung der entsprechenden Porphyrine oxidiert werden. Um Porphyrinogene isolieren zu können, bedarf es daher gewöhnlich anaerober Bedingungen.



Nachdem wir das Tetraoxaporphyrin-Dikation 4 als Perchlorat 4a synthetisiert und als porphyrinoide Verbindung charakterisiert hatten^[3], stellte sich die Frage, ob Tetraoxaporphyrinogen 1 – in Analogie zur biologisch bedeutenden Porphyrinogen-Porphyrin-Umwandlung – zu 4 oxidierbar ist. Überraschenderweise war die Stammverbindung 1 noch unbekannt^[4], obwohl über die Synthese der Tetraoxaporphyrinogene – der sogenannten Tetraoxaquaterene^[5] – durch Cyclokondensation von Furan mit Ketonen und Aldehyden eine umfangreiche Literatur existiert^[6]. Während bei Tetraoxaporphyrinogenen aus Ketonen der Weg zu Tetraoxaporphyrin-Dikationen durch die geminale Substitution blockiert ist, hat man es bei solchen aus Aldehyden, wie dem 5,10,15,20-Tetramethyltetraoxaporphyrinogen^[6c,g], mit potentiellen Vorläufern von Dikationen der hier interessierenden Art zu tun. Es ist uns nun gelungen, 1 zu gewinnen und die Porphyrinogen-Porphyrin-Umwandlung auf die „Tetraoxa-Reihe“ zu übertragen.



Die säurekatalysierte Kondensation von Furan mit Formaldehyd^[7] liefert ein komplexes, hauptsächlich aus Polymeren bestehendes Produktgemisch, das nicht dazu ermutigt, nach möglicherweise gebildetem Tetraoxaporphyrinogen 1 zu fahnden. Die Vermutung, daß 1 leichter aufgespürt werden könnte, wenn die Kondensationskomponente Furan durch das denkbare Intermediat 2,2'-Difurymethan 3 ausgetauscht wird, bestätigte sich. Setzt man 3

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. W. Haas, B. Knipp, M. Sicken, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41