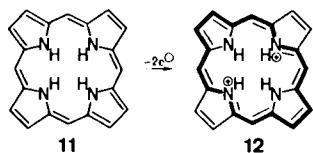
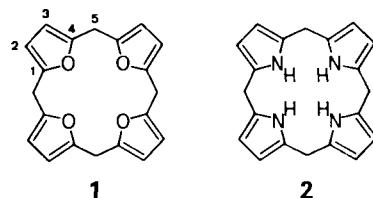


- [4] Nach den neuen IUPAC-Nomenklaturregeln für Tetrapyrrole [Pure Appl. Chem. 59 (1987) 779] wird die Porphyrin-Stammverbindung nicht mehr, wie bisher üblich, als Porphin, sondern als Porphyrin bezeichnet.
- [5] Mono- und Dioxaporphyrine wurden durch die eleganten Arbeiten von A. W. Johnson über Strukturvarianten der Porphyrine bekannt: A. W. Johnson in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 729, 21,22-Dioxo- 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. Frolov, 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. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4428; f) zur versuchten Synthese von Tetraathiaporphyrinen 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

Tetraoxaporphyrinogen (Tetraoxaquaquateren): Oxidation zum Tetraoxaporphyrin-Dikation

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

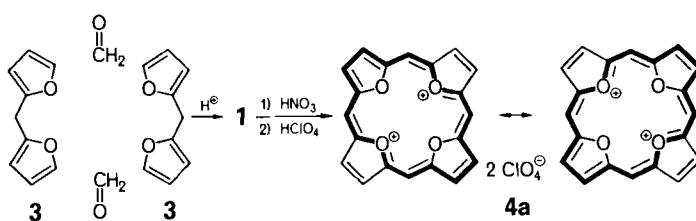
Die Porphyrinogene, farblose tetrapyrrolische Makrocyclen des Strukturtyps 2, spielen in der Porphyrin-Chemie eine Schlüsselrolle, denn sie sind die primären cyclischen Zwischenprodukte der Biosynthese von Hämen und Chlorophyllen^[1] sowie wichtiger Synthesen von Porphyrinen im Laboratorium^[2]. Hervorstechendes 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.



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. Röhrlig, H. Schmidkler, 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. I* 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. Schmidkler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 257.
- [17] Eine eingehende Analyse der Absorptionspektren ist in einer Zusammenarbeit mit G. Hohleicher (Universität Köln) und J. Michl (University of Texas at Austin) vorgesehenen.
- [18] IR-Spektrum (Nujol) von 5a: $\bar{\nu} = 3129, 3112, 3062, 1569, 1495, 1446, 1365, 1221, 1149, 1096 (\text{ClO}_4^-), 1049 (\text{ClO}_4^-), 972, 959, 936, 900, 845, 798, 696, 685, 623 (\text{ClO}_4^-) \text{ cm}^{-1}$.
- [19] H. Ogoshi, Y. Saito, K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 4194.
- [20] $C_{20}H_{12}Cl_2O_{12}$, Zers. oberhalb 310°C, Kristalle aus $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$; monoklin, Raumgruppe $C2/m$, $Z = 2$; $a = 14.330(3)$, $b = 12.237(3)$, $c = 5.887(1)$ Å, $\beta = 100.97(2)^\circ$; $\rho_{\text{hex}} = 1.688 \text{ g cm}^{-3}$; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [Raumtemperatur, $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{Mo}}(\text{max}) = 27^\circ$]; Verfeinert (C, Cl, O anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 937 Reflexen mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$: $R = 0.043$, $R_{\text{w}} = 0.049$. 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 Porphyrinen zum Tetraoxaporphyrin-Dikation.
- [23] E. Vogel, W. Pretzer, W. A. Böll, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3613.

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 Tetraoxaquaquaterene^[5] – durch Cyclo kondensation 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, 8], 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'-Difurylmethan 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

in Methanol/Wasser in Gegenwart von Lithiumperchlorat und Perchlorsäure mit einer 30proz. wäßrigen Formaldehyd-Lösung um (Raumtemperatur, 3 d)^[18], so läßt sich aus der konventionell aufgearbeiteten Reaktionslösung durch Chromatographie an Silicagel mit Toluol in geringer Menge das gesuchte **1** isolieren^[19], das nach Sublimation und Kristallisation aus Ethanol in farblosen Nadeln erhalten wird ($F_p = 158\text{--}159^\circ\text{C}$, Ausb. 0.5\text{--}1%).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von **1** zeigt zwei Singulets bei $\delta = 5.95$ (H_2 , $^3J_{2,3} = 2.87$ Hz) und 3.83 (H_5), das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75.5 MHz, CDCl_3) drei Signale bei $\delta = 150.91$ (C_1), 106.63 (C_2 , $^1J_{\text{CH}} = 172.8$ Hz) und 27.47 (C_5 , $^1J_{\text{CH}} = 128.5$ Hz). Daß die Tetraoxa-Verbindung und nicht ein Oligomer vorliegt, folgt aus dem Massenspektrum (EI, 75 eV) mit m/z 320 (M^+) als Basispeak. Das UV-Spektrum [in Cyclohexan: $\lambda_{\text{max}} = 222$ nm ($\varepsilon = 34400$)] stimmt bezüglich der Lage des Maximums annähernd mit dem des 2,5-Dimethylfurans^[11] überein, weist letzterem gegenüber jedoch einen mehr als viermal so hohen Extinktionskoeffizienten auf. Im IR-Spektrum (KBr) finden sich starke bis mittelstarke Banden bei $\tilde{\nu} = 3104$, 2914, 1557, 1217, 1016, 955, 790, 770 und 758 cm^{-1} .

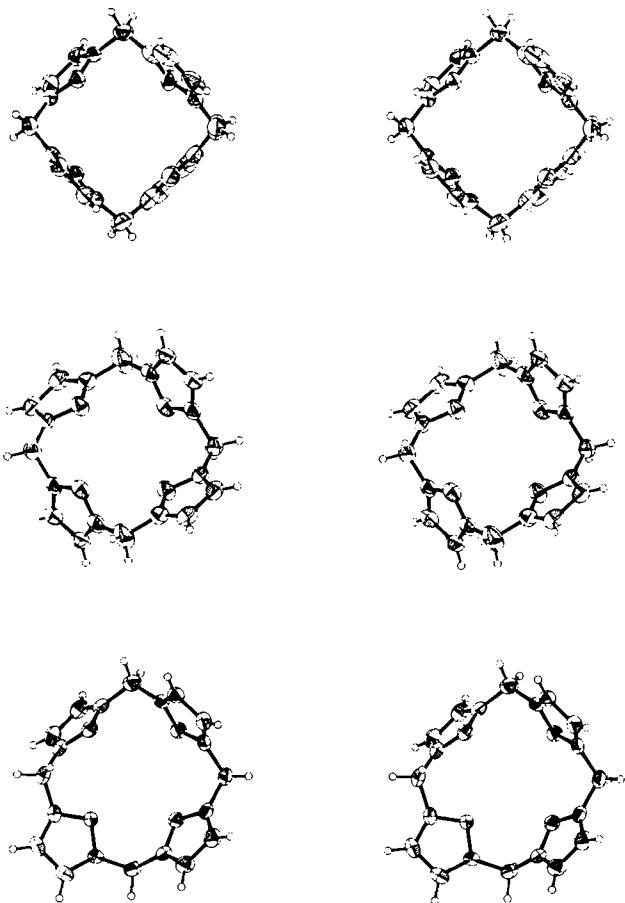


Abb. 1. Oben: Stereobild der Struktur von **1** in der monoklinen Kristallmodifikation. Mitte und unten: Stereobilder der beiden unabhängigen Moleküle von **1** in der triclinen Kristallmodifikation. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 40% Wahrscheinlichkeit.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) kristallisiert **1** aus Ethanol in zwei Modifikationen (Form A: monoklin^[12]; Form B: triclin^[13]). In Form A liegt **1** konformativ einheitlich vor, wohingegen es in Form B in zwei Konformationen auftritt, die sich beide von der in Form A deutlich unterscheiden. Die Moleküle in Form A haben

annähernd D_{2d} -Symmetrie (Abb. 1 oben). Was die beiden Molekülstrukturen in Form B betrifft, so hat man es mit zwei verwandten Konformationen zu tun (Abb. 1 Mitte und unten), von denen eine (Abb. 1 Mitte) durch ein Symmetriezentrum ausgezeichnet ist^[14]. In allen drei Konformationen sind die Bindungslängen und -winkel normal.

Tetraoxaporphyrinogen **1** ist im Unterschied zu Porphyrinogenen gegenüber Sauerstoff relativ stabil, doch läßt es sich mit Salpetersäure, dem schon bei der ursprünglichen Synthese des Tetraoxaporphyrin-Dikations **4**^[3] bewährten Oxidans, in **4** überführen. Bei Einwirkung von 65proz. Salpetersäure auf festes **1** in der Kälte (0°C) entsteht nach kurzer Zeit eine rotbraune Lösung, aus der bei langsamer Zugabe von Perchlorsäure das Perchlorat **4a** auskristallisiert (violette Nadeln, Ausb. 10%). Das so erhaltene **4a** glich ($^1\text{H-NMR}$, UV/VIS und IR) einer authentischen Probe^[3].

Der Versuch, das bekannte 5,10,15,20-Tetramethyltetraoxaporphyrinogen^[6c,g] mit Salpetersäure zum 5,10,15,20-Tetramethyllderivat von **4** zu oxidieren, führte wider Erwarten zu einem vollständigen Abbau des Moleküls. Behandelt man die Verbindung dagegen mit Brom in Dichlormethan und nimmt das Bromierungsprodukt nach Entfernung des Lösungsmittels in Perchlorsäure auf, so scheidet sich das Perchlorat des 5,10,15,20-Tetramethyltetraoxaporphyrin-Dikations ab, dessen nähere Untersuchung noch im Gange ist^[14].

Eingegangen am 26. November 1987 [Z 2512]

- [1] A. R. Battersby, E. McDonald in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 61; D. Mauzerall in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins. Vol. II*, Academic Press, New York 1978, S. 91; B. Franck, G. Bringmann, C. Wegner, U. Spiegel, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 263.
- [2] P. Rothemund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 267; G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4384; R. B. Woodward, *Angew. Chem.* 72 (1960) 651; D. Dolphin, *J. Heterocycl. Chem.* 7 (1970) 275; K. M. Smith in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 377.
- [3] E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmidkler, *Angew. Chem.* 100 (1988) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 3; zur Synthese des zu **4** analogen Tetraoxaporphyrin-Dikations als Perchlorat siehe E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrl, H. Schmidkler, J. Lex, O. Ermer, *ibid.* 100 (1988) 450 bzw. 27 (1988) Nr. 3.
- [4] Die bislang einzige Untersuchung zu **1** ist eine nach dem MNDO-Verfahren durchgeführte semiempirische SCF-MO-Berechnung zur Struktur und Konformation des Moleküls [A. F. Cuthbertson, C. Glidewell, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 94 (1983) 407]. Dieser Studie zufolge hat das Gesamt molekül S_4 -Symmetrie, doch weisen die vier Sauerstoffatome lokale D_{4h} -Symmetrie auf.
- [5] Systematischer Name für **1**: 21,22,23,24-Tetraoxapentacyclo[16.2.1.1^{3,6}.1^{8,11}.1^{13,16}]tetracosa-3,5,8,10,13,15,18,20-octaen. Zum Ursprung der Bezeichnung Tetraoxaporphyrin siehe das erste Zitat in [6a].
- [6] a) R. G. Ackman, W. H. Brown, G. F. Wright, *J. Org. Chem.* 20 (1955) 1147; R. E. Beals, W. H. Brown, *ibid.* 21 (1956) 447; W. H. Brown, W. N. French, *Can. J. Chem.* 36 (1958) 537; W. H. Brown, B. J. Hutchinson, *ibid.* 56 (1978) 617; b) M. Chastrette, F. Chastrette, J. Sabadie, *Org. Synth.* 57 (1977) 74; c) Y. Kobuke, K. Hanji, K. Horiguchi, M. Asada, Y. Nakayama, J. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7414; d) G. R. Newkome, J. D. Sauer, J. M. Roper, D. C. Hager, *Chem. Rev.* 77 (1977) 513; e) K. W. Field, A. D. Glover, J. S. Moroz, D. J. Collander, K. E. Kolb, *J. Chem. Educ.* 56 (1979) 269; f) P. D. Williams, E. LeGoff, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4143; g) A. G. S. Höglberg, M. Weber, *Acta Chem. Scand.* B 37 (1983) 55; h) A. D. Baker, G. H. Armen, S. Funaro, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2519; i) M. de Sousa Healy, A. J. Rest, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1985, 973.
- [7] W. H. Brown, H. Sawatsky, *Can. J. Chem.* 34 (1956) 1147. Als einziges definiertes Produkt der Reaktion von Furan und Formaldehyd wurde 2,2'-Disurylmethan (Ausb. 1.7%) erhalten.
- [8] Die Mengenverhältnisse von 2,2'-Disurylmethan, Formaldehyd, Lithiumperchlorat und Perchlorsäure sind die gleichen wie sie von Höglberg und Weber [6g] für die Kondensation von 1,1-Di(2-furyl)ethan mit Acetaldehyd angegeben werden.
- [9] Bei der Auffindung von **1** erwies sich die HNO_3 -Oxidation zu **4** als hilfreich: Besprühte man die DC-Platte mit konz. HNO_3 , so konnte **1** an-

- hand der charakteristischen roten Fluoreszenz (bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 366 nm) des Dikations **4** leicht lokalisiert werden.
- [10] Die (vorläufig) geringe Ausbeute an **1** unterstreicht die Bedeutung des bei Tetraoxaquaqueren-Synthesen mit Ketonen als Carbonylkomponente wirksamen „*gem*-Dialkyl-Effekts“ [N. L. Allinger, V. Zalkow, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 701]. Die Ausbeute an **1** verbesserte sich nicht wesentlich, wenn **3** statt mit Formaldehyd mit dem Diol *S,S'*-Methylenendifurylalkohol kondensiert wurde.
- [11] H. Nozaki, T. Koyoma, T. Mori, *Tetrahedron* 25 (1969) 5357.
- [12] $C_{20}H_{16}O_4$, Kristalle aus Ethanol; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z=4$; $a=9.971(1)$, $b=16.625(4)$, $c=11.214(2)$ Å, $\beta=113.90(2)^\circ$; $\rho_{\text{ber.}}=1.252$ g cm $^{-3}$; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [Raumtemperatur, $\lambda_{\text{Mo}}=0.71069$ Å, $\theta_{\text{Mo, (max)}}=27^\circ$]; Verfeinerung (C, O anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1100 Reflexen mit $F_0>4\sigma(F_0)$; $R=0.044$, $R_{\text{w}}=0.046$ [15].
- [13] $C_{20}H_{16}O_4$, Kristalle aus Ethanol; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=3$; $a=10.009(2)$, $b=10.477(2)$, $c=12.399(3)$ Å, $\alpha=84.27(2)$, $\beta=88.19(2)$, $\gamma=66.09(2)^\circ$; $\rho_{\text{ber.}}=1.349$ g cm $^{-3}$; Meßbedingungen wie für die monokline Modifikation, aber mit $\theta_{\text{Mo, (max)}}=30^\circ$; Verfeinerung (C, O anisotrop, H isotrop) unter Einbeziehung von 4564 Reflexen mit $F_0>4\sigma(F_0)$; $R=0.043$, $R_{\text{w}}=0.049$ [15].
- [14] Die Röntgenstrukturanalyse des 5,10,15,20-Tetramethyltetraoxaporphyrin-Dikations als Perchlörat steht noch aus, doch geht bereits aus den NMR-Spektren (68proz. $DCIO_4$, CH_2Cl_2 int.) eindeutig hervor, daß das Dikation vorliegt: 1H -NMR (300 MHz): $\delta=10.91$ (s, H_2 , $^3J_{2,1}=5.71$ Hz), 4.97 (s, CH_3); ^{13}C -NMR (75.5 MHz): $\delta=157.55$ (C1), 136.23 (C2, $^1J_{CH}=187.4$ Hz), 116.09 (C5), 21.23 (CH_3 , $^1J_{CH}=132.4$ Hz); unveröffentlichte Versuche mit P. Walgenbach.
- [15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52873, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

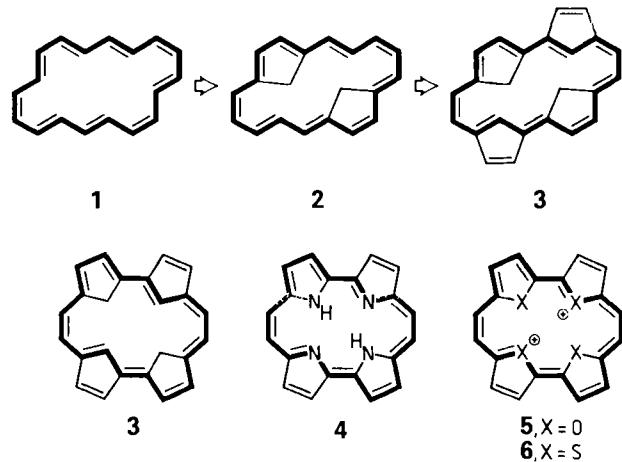
Tetraoxaporphycen-Dikation

Von Emanuel Vogel*, Martin Sicken, Peter Röhrig,
Hans Schmickler, Johann Lex und Otto Ermer

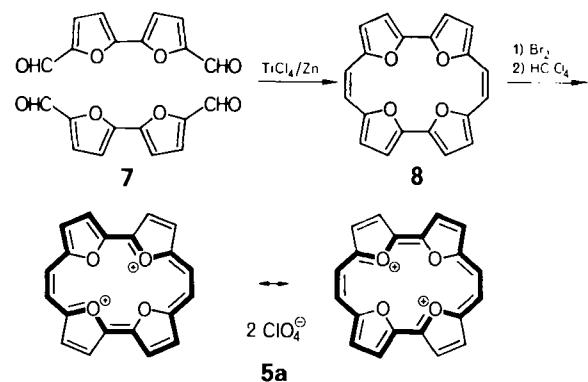
Konzeption und Synthese des Tetraoxaporphyrin-Dikations^[1] dokumentieren eindrucksvoll die Bedeutung, die dem [18]Annulen mit D_{6h} -Symmetrie^[2] als Grundstruktur wichtiger – als überbrückte [18]Annulene aufzufassender – makrocyclischer Ringsysteme, insbesondere der Porphyrine, zukommt. Auch von dem hypothetischen [18]Annulen **1** mit C_{2h} -Symmetrie (wegen konformativer Spannung vermutlich nicht existenzfähig) leiten sich durch Überbrückung interessante Ringsysteme ab, doch blieben diese, obwohl mit den Porphyrinen strukturell eng verknüpft, eigenartigerweise bis in die jüngste Zeit völlig unbeachtet.

Baut man in **1** nach dem höher symmetrischen [18]Annulen angegebenen Muster^[1] zwei innere CH_2 - und zwei äußere $CH=CH$ -Brücken ein, so resultiert (über das noch relativ bewegliche **2**) das starre [18]Annulen **3**, das eine rechteckige Molekülgestalt haben dürfte. **3** ist die Kohlenwasserstoff-Stammverbindung des kürzlich synthetisierten Porphycens **4**^[3], eines dem Porphyrin in vieler Hinsicht entsprechenden planaren und aromatischen, tetrapyrrolischen Makrocyclus. Die in **3** vorhandenen $H\cdots H$ -Abstößungen im Molekülinneren müssen kein nicht-ebenes Ringgerüst zur Folge haben, so daß der Kohlenwasserstoff, wenngleich erheblich gespannt, möglicherweise ebenfalls durch Aromatizität ausgezeichnet ist. Für das Sauerstoff-Analogon von **4**, das Tetraoxaporphycen-Dikation **5**, kann mit einiger Sicherheit vorausgesagt werden, daß es als 18π -Hückel-Aren mit D_{2h} -Symmetrie existiert. Zur Stabilisierung von **5** dürften nicht nur die hier formulierten Resonanzstrukturen mit Oxonium-Sauerstoff-

atomen, sondern auch solche mit einem dikationischen C_{20} -Perimeter beitragen. Beim Tetrathiaphorphycen-Dikation **6** ist eine Prognose zur π -Elektronenstruktur problematisch, da zweifelhaft ist, ob der Raumbedarf der Schwefelatome eine planare Molekülkonformation noch zuläßt^[4].



Nach Porphycen **4** konnten wir jetzt auch das Tetraoxaporphycen-Dikation **5** als Perchlörat **5a** und Hydrogendifinitrat **5b** darstellen und die porphyrinoide Natur der Verbindung bestätigen. Als Methode der Wahl zur Synthese des Dikations **5** empfahl sich eine Zweielektronen-Oxidation des mit **5** korrespondierenden sauerstoffüberbrückten [20]Annulens **8**. Eine hohe Oxidationsbereitschaft des [4n]Annulens **8** schien garantiert angesichts der Beobachtung, daß das Stickstoff-Analogon von **8**, das 22,24-Dihydroporphycen, bereits unter den Bildungsbedingungen zu **4** dehydriert wird^[3a].



Das benötigte [20]Annulen **8** entsteht als hauptsächliches niedermolekulares Produkt^[5], wenn 5,5'-Bi-2,2'-furraldehyd^[6] **7** nach der für 5,5'-Bi-2,2'-pyrrolcarbaldehyd angegebenen Vorschrift^[3a] der reduktiven Kupplung mit niedervalentem Titan^[7] unterworfen wird. Im Gegensatz zu 22,24-Dihydroporphycen ist **8** ein relativ stabiles [4n]Annulen, dessen Isolierung keiner besonderen Schutzvorkehrungen bedarf [violette Blättchen (aus Ether/Hexan), $F_p=270-271^\circ C$; Ausb. 16%].

Das 1H -NMR-Spektrum von **8** (Tabelle 1 und Abb. 1 oben), das erwartungsgemäß aus einem AB-System und einem Singulett besteht, zeigt einen ausgeprägten paramagnetischen Ringstrom an, denn die 1H -Resonanzen (Schwerpunkt $\delta_H=4.68$) treten bei vergleichbar hohem Feld auf wie die entsprechender vinylischer Protonen in einfachen^[8] und überbrückten^[9] makrocyclischen [4n]An-

[*] Prof. Dr. E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, Dr. H. Schmickler, Dr. J. Lex, Prof. Dr. O. Ermer
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41