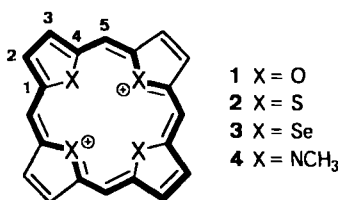


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

## Das Thiophen-Analogon des Porphyrins: Tetrathiaporphyrin-Dikation

Von Emanuel Vogel\*, Peter Röhrig, Martin Sicken, Bernd Knipp, Adalbert Herrmann, Michael Pohl, Hans Schmickler und Johann Lex

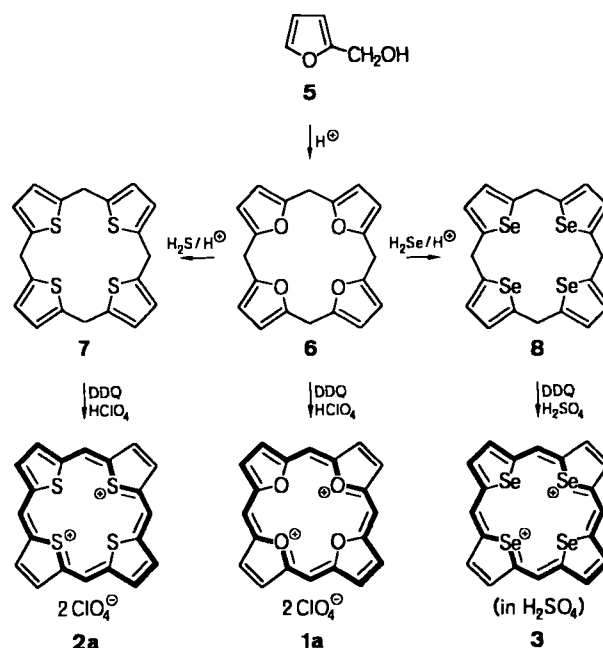
Tetraoxaporphyrin **1**, im Unterschied zu Porphyrin eine dikationische Spezies, wurde ungeachtet der langen Historie der Porphyrin-Chemie<sup>[1]</sup> erst im vergangenen Jahr entdeckt<sup>[2]</sup>. Die Synthese von **1** (als Perchlorat **1a**) – in vorliegender Variante – besticht durch überraschende Einfachheit, denn die Verbindung ist ausgehend von Furfurylalkohol in einer nur zweistufigen Reaktionsfolge, die der Porphyrin-Biogenese nachempfunden ist, zugänglich. **1** qualifiziert sich spektroskopisch und strukturchemisch als ein aromatisches Porphyrin, während sein chemisches Verhalten, wie für eine Carbenium-/Oxonium-Ionen-Struktur zu erwarten, durch hohe Reaktivität gegenüber Nucleophilen gekennzeichnet ist.



Der gegenwärtige Trend, die Basis der Porphyrin-Chemie durch die Entwicklung neuartiger porphyrinoider Systeme zu erweitern<sup>[3]</sup>, sowie nicht zuletzt die Gewinnung von **1**<sup>[2]</sup> verleihen dem Tetrathiaporphyrin-Dikation **2**<sup>[4]</sup>, um das man sich bisher vergeblich bemüht hat<sup>[5]</sup>, aktuelles Interesse. Es erscheint sicher, daß **2** im Gegensatz zu **1** kein planares Ringgerüst hat, da der relativ große van-der-Waals-Radius von Schwefel eine merkliche sterische Hinderung des S<sub>4</sub>-Kerns verursacht. Nach Kraftfeldrechnungen (MM2) nimmt **2** eine Konformation ein, in der alle Schwefelatome auf der gleichen Seite aus dem C<sub>20</sub>-Ring leicht herausragen (C<sub>4v</sub>-Symmetrie)<sup>[6]</sup>. Eine derartige Abweichung von der Planarität sollte die aromatische Natur von **2** kaum beeinträchtigen, wenn man bedenkt, welche Deformationen Porphyrine<sup>[7]</sup> und überbrückte [4n+2]Annulene<sup>[8]</sup> zu tolerieren vermögen, ohne gravierenden Aromatizitätsverlust zu erleiden. Zu dieser Einschätzung gelangt man nicht zuletzt auf-

grund der Präsenz eines ausgeprägten diamagnetischen Ringstroms in dem von Franck et al.<sup>[9]</sup> beschriebenen dikationischen N,N',N'',N'''-Tetramethyl-octakis(carbomethoxymethyl)porphyrin (Derivat von **4**), in dem die Abstoßung der N-Methylgruppen dem Molekül eine starke Wellung (oder sonstige Deformation) aufzwingen dürfte. Auch beim Tetraselenaporphyrin-Dikation **3** besteht daher – trotz gegenüber Schwefel um 0.15 Å vergrößertem Radius des Heteroatoms – noch gute Aussicht, ein aromatisches Porphyrin anzutreffen.

Wir haben jetzt gefunden, daß der Kronenether Tetraoxaporphyrinogen **6**<sup>[2b]</sup> nicht nur die Synthese des Tetraoxaporphyrin-Dikations **1** ermöglicht, sondern auch einen Zugang zu den Tetrathia- und Tetraselenaporphyrin-Dikationen **2** bzw. **3** eröffnet.



Tetraoxaporphyrinogen **6** entsteht, was bisher übersehen wurde, in geringer Menge bei der vieluntersuchten säurekatalysierten Kondensation von Furfurylalkohol **5**<sup>[10]</sup>. Um **6** zu gewinnen, erfolgt die Reaktion am zweckmäßigsten in der Weise, daß **5** in Dichlormethan mit einer Lösung von Zinkchlorid in 5proz. Salzsäure bei Raumtemperatur 6 h intensiv gerührt wird. Nach konventioneller Aufarbeitung des Reaktionsgemischs isoliert man **6** durch Chromatographie mit Toluol an Silicagel; farblose Nadeln aus Ethanol (Fp = 158–159 °C, Ausb. 1 %). Da **5** technisch zugänglich und **6** relativ leicht abtrennbar ist, bereitet es trotz der bevorzugten Bildung linearer Kondensationsprodukte keine Schwierigkeit, den tetrafuranoiden Makrocyclus in präparativem Maßstab herzustellen. Die Überführung von **6** in das Tetraoxaporphyrin-Dikation **1** läßt sich gegenüber dem bisherigen Verfahren<sup>[2b]</sup> dadurch wesentlich verbessern, daß man **6** in Benzol mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) behandelt (Raumtemperatur, 10 min), das hierbei erhaltene amorphe Produkt abfiltriert und dieses dann mit konz. Salpetersäure versetzt. Es resultiert eine rote Lösung, aus der sich bei Zugabe von 70proz. Perchlorsäure nach kurzem Stehen reines **1a** in violetten Nadeln abscheidet (Ausb. 86 %).

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, Dr. H. Schmickler, Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Als Schlüsselverbindung für die Synthese des Tetrathia-porphyrin-Dikations **2** ist das Tetrathia-porphyrinogen **7** anzusehen. Nachdem frühere Bemühungen, Thiaporphyrinogene durch Kupplung geeigneter 2,2'-Dithienylmethan-Derivate aufzubauen, fehlgeschlagen waren<sup>[5]</sup>, bedeutete es kaum eine Überraschung, daß die hier zwangsläufig versuchte Übertragung der säurekatalysierten cyclischen Kondensation von **5** auf  $\alpha$ -Hydroxymethylthiophen ebenfalls keinen Erfolg hatte. Einen Ausweg aus diesem Dilemma verspricht eine seit Jahren bekannte, bewährte Reaktion der Furan-Chemie: die Transformation von Furanen in Thiophene mittels Schwefelwasserstoff in acidem Medium<sup>[11]</sup>. Tatsächlich tauscht **6** die Sauerstoffatome bemerkenswert glatt unter Bildung von **7** aus, wenn in eine Lösung von **6** in Ethanol erst bei 0 °C (2 h), dann bei Raumtemperatur (3 h) gleichzeitig H<sub>2</sub>S und HCl eingeleitet und das Reaktionsgemisch anschließend 24 h stehen gelassen wird; **7** fällt nach Filtration in Toluol über Silicagel und Kristallisation aus dem gleichen Solvens in farblosen Würfeln an (Zers. ab 235 °C, Ausb. 66 %). Ähnlich **6** ist **7** gegenüber Luftsauerstoff stabil.

Tetrathia-porphyrinogen **7**, das in seinen Spektren (siehe Tabelle 2) **6** analog ist, liegt nach einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[12]</sup> im Kristall als zentrosymmetrisches Molekül vor (Abb. 1). Die vier CH<sub>2</sub>-Gruppen befinden sich in einer

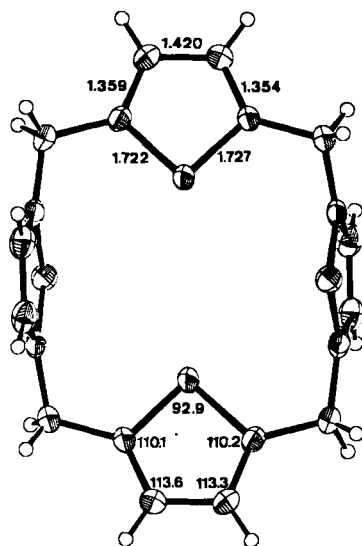


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]; Standardabweichungen ca. 0.002 Å bzw. 0.1°. Die Schwingungsellipsoide geben 40% Wahrscheinlichkeit wieder.

Ebene, aus der die Thiophenringe in der durch das Symmetriezentrum festgelegten Weise um 19.6° bzw. 78.6° herausgedreht sind. In dieser Konformation beträgt der kürzeste Abstand zwischen Schwefelatomen, gegeben bei benachbarten Thiophenringen, 3.45 Å, was angenähert dem Raumbedarf des Schwefels entspricht (doppelter van-der-Waals-Radius: 3.70 Å).

Die Oxidation von **7** zum Dikation **2** (als Perchlorat **2a**) gelingt durch sukzessive Umsetzung des Thiakronenethers mit DDQ und Perchlorsäure<sup>[13]</sup>, wobei es sich empfiehlt, wie folgt zu verfahren: **7**, suspendiert in Eisessig/Nitromethan (5:1), wird mit DDQ in Eisessig versetzt und die Reaktionsmischung 3 h auf 45 °C erwärmt. Nach Entfernung des Solvens verbleibt ein amorpher Rückstand, der bei Zugabe von 70 proz. Perchlorsäure und nachfolgendem Rühren (14 h) unter Hinterlassung eines schwarzen Feststoffs eine tiefgrüne Lösung liefert. Aus dieser Lösung scheiden sich unter einer gesättigten Wasserdampf-atmosphäre innerhalb

von ca. 5 d kleine violette Kristalle (Stäbchen) ab, die laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus einheitlichem **2a** bestehen (Zers. bei 240 °C unter Verpuffung, Ausb. 25%). Eine analytische Probe gewinnt man durch Aufnehmen des Salzes in Perchlorsäure und Wiederholung der Kristallisationsprozedur.

Die Tetrathia-Verbindung **2a** wird von gängigen organischen Solventien, wenn überhaupt, nur unter Zersetzung aufgenommen. Mit Wasser findet rasch nucleophiler Angriff statt, ohne daß bisher definierte Produkte gefaßt werden konnten. Als Lösungsmittel der Wahl erweisen sich starke Mineralsäuren, vorzugsweise Schwefel- und Perchlorsäure (Salpetersäure führt zu oxidativem Abbau) sowie auch flüsiges Schwefeldioxid. Anders als **1a** ist **2a** nicht unbeschränkt haltbar; es zersetzt sich langsam an der Oberfläche.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2a** (Tabelle 1), für das bisher keine Temperaturabhängigkeit nachgewiesen werden konnte

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR- (300 MHz) und <sup>13</sup>C-NMR-Daten (75.5 MHz) von **1a** und **2a** (68 proz. DClO<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> int.) sowie von **3** (98 proz. D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> int.). Chemische Verschiebungen  $\delta_H$  und  $\delta_C$  sowie Kopplungskonstanten  $J$  [Hz].

	2-H <sup>3</sup> J(H,H)	5-H	C-1	C-2 <sup>1</sup> J(C,H)	C-5
<b>1a</b>	11.17 $J(2,3) = 4.71$ [a]	12.13	157.03	139.61 188 [a]	104.87 168 [a]
<b>2a</b>	10.52 $J(2,3) = 5.23$ [b]	12.46	163.90	142.20 180 [b]	136.47 171 [b]
<b>3</b>	9.90 – [c]	11.81	– [c]	142.89 177	147.05 167

[a] Die Kopplungskonstanten wurden dem Spektrum von **1a** in 68 proz. DNO<sub>3</sub> entnommen (bessere Löslichkeit); [b] dem Spektrum von **2a** in 98 proz. D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entnommen; [c] bisher nicht bestimmbar.

(Raumtemperatur bis –75 °C), entspricht dem von **1a**, denn es zeigt lediglich zwei Signale ( $\delta = 12.46$  und 10.52) in dem für ein dikationisches, aromatisches **2** zu erwartenden Resonanzbereich. Auch hinsichtlich des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums besteht weitgehende Analogie zu **1a**. Sehr deutliche Unterschiede sind hingegen in den UV/VIS-Spektren von **2a** und **1a** festzustellen. Während das Spektrum von **1a** eine scharfe Soret-Bande mit hoher Extinktion und eine Serie von Q-Banden zeigt, ist das von **2a** zwar von gleichem Typ, doch sind sämtliche Banden nunmehr stark verbreitert und längerwellig verschoben (Abb. 2). Interessanterweise ist das Spektrum von **2a** dem des eingangs erwähnten Derivates

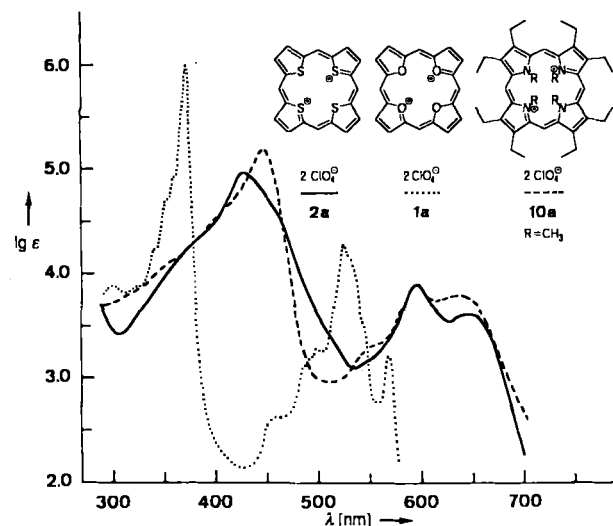


Abb. 2. UV/VIS-Spektren (96 proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) von **1a**, **2a** und **10a**.

von **4** (als Bromid) auffallend ähnlich<sup>[9a]</sup>, was als erster experimenteller Hinweis dafür anzusehen ist, daß **2** von der Planarität abweicht.

Zum IR-Spektrum von **2a** ist zu bemerken, daß hinsichtlich des Bandenmusters eine gewisse Verwandtschaft mit dem von **1a** besteht; den Spektren ist insbesondere eine relative Bandenarmut gemeinsam.

Die vermutete Nichtplanarität von **2** wird durch die Röntgenstrukturanalyse des Perchlorats **2a** bestätigt<sup>[14]</sup> (Abb. 3).

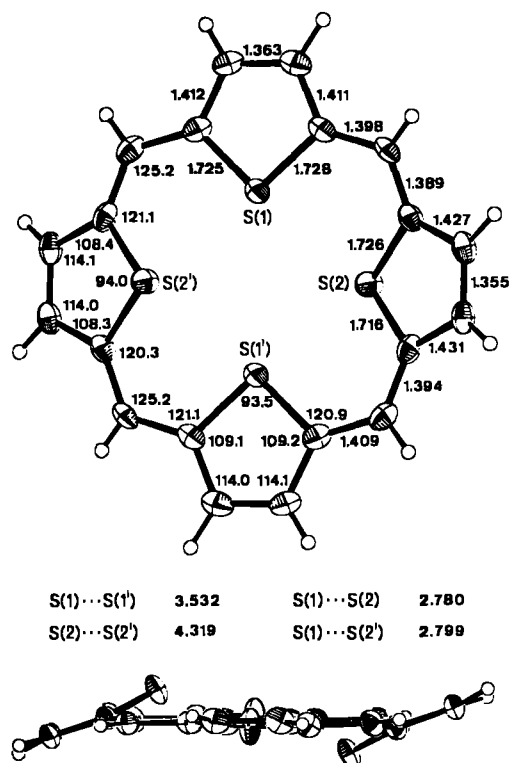
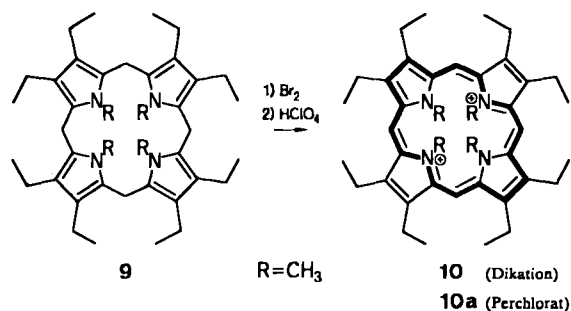


Abb. 3. Struktur von **2a** im Kristall. Oben: Aufsicht. Unten: Seitenansicht. Ausgewählte Bindungslängen und andere Abstände [Å] sowie Bindungswinkel [°]; Standardabweichungen ca. 0.003 Å bzw. 0.2°. Die Schwingungsellipsoide geben 40% Wahrscheinlichkeit wieder.

In dem wie **7** zentrosymmetrischen **2** liegen die *meso*-Methin-Kohlenstoffatome in einer Ebene, gegenüber der die Heterofünfringe um 3.7° bzw. 22.8° geneigt sind. Diese Abweichung des Moleküls von der Planarität ist – in Übereinstimmung mit den aus den NMR-Befunden gezogenen Schlüssen – offensichtlich zu gering, um einen signifikanten Aromatisitätsverlust zur Folge zu haben, denn die CC-Bindungen in den Heterofünfringen zeigen sehr ausgeprägt die für die Porphyrine typische Längenrelation  $C_\alpha-C_\beta > C_\beta-C_\beta$ <sup>[1b,c]</sup> (umgekehrt der in den Stammheterocyclen Pyrrol, Furan und Thiophen). Im Einklang mit der Symmetrie des Moleküls befinden sich die Schwefelatome ebenfalls in einer Ebene. Der Abstand benachbarter Schwefelatome (2.78 bzw. 2.80 Å) unterschreitet hierbei den doppelten van-der-Waals-Radius des Schwefels um fast 1 Å, so daß anzunehmen ist, daß zwischen diesen Atomen attraktive Wechselwirkungen bestehen<sup>[15]</sup>. Da die NMR-Spektren nur eine Art von Heterofünfringen anzeigen, muß es sich bei **2a** in Lösung – gleiche Konformation wie im festen Zustand vorausgesetzt – um ein dynamisches Molekül handeln, in dem die Fünfringe sehr rasch ihre Positionen austauschen. Die beiden Perchlorat-Ionen sind, den Verhältnissen in **1a** sehr ähnlich, in normalem Abstand oberhalb bzw. unterhalb des Dikations angeordnet.

Das zur Synthese des Tetraselenaporphyrin-Dikations **3** erforderliche Porphyrinogen **8** wird aus **6** und H<sub>2</sub>Se unter Reaktionsbedingungen, die im wesentlichen denen bei der Umwandlung von **6** in **7** entsprechen, erhalten<sup>[16]</sup>; mikrokristallines Pulver aus Schwefelkohlenstoff (Zers. ab 250 °C, Ausb. 45%). **8** ist luftstabil und in den Spektren **6** und **7** analog (siehe Tabelle 2). Bei der Reaktion von **8** mit DDQ in Eisessig und der anschließenden Behandlung des nach Abzug des Solvens verbliebenen Rückstands mit 98proz. Schwefelsäure entsteht zwar das – laut NMR-Daten (siehe Tabelle 1) offensichtlich noch aromatische – Dikation **3**, doch hatten Versuche, dieses aus Schwefelsäure als Sulfat oder anderes Salz zu kristallisieren, noch keinen Erfolg. Die Verwendung von Perchlorsäure ist hier nicht hilfreich, weil **3** in deren Gegenwart rasch zersetzt wird.

Die schon vermerkte große Ähnlichkeit der UV/VIS-Spektren von **2a** und dem Octakis(carbomethoxymethyl)-Derivat von **4** ließ es geboten erscheinen, die molekulare Geometrie eines *N,N,N',N''*-Tetramethylporphyrin-Dikations durch Röntgenstrukturanalyse zu ermitteln. Das als besonders wünschenswert erachtete **4** (in Kombination mit einem geeigneten Gegenion) schied aus, weil es bisher nicht möglich war, zu dem peripher unsubstituierten *N,N,N',N''*-Tetramethylporphyrinogen zu gelangen. Es wurde daher das von Franck und Gosmann<sup>[17]</sup> beschriebene *N,N,N',N''*-Tetramethyloctaethylporphyrinogen **9** nach bewährtem Vorbild der Oxidation mit Brom in Chloroform unterworfen<sup>[9]</sup>. Wie durch die NMR-Spektren und die Elementaranalyse des Produktes belegt, entstand hierbei in glatter Reaktion das erwartete *N,N,N',N''*-Tetramethyloctaethylporphyrin-Dikation **10** als Bromid. Dieses konnte aber nur mikrokristallin gewonnen werden, weshalb es angesichts der Erfahrung, daß die Perchlorate von **1** und **2** vorzüglich kristallisieren, in das Perchlorat **10a** übergeführt wurde [durch Zugabe von Perchlorsäure zu dem in Methanol/Wasser (1:1) gelösten Bromid]; quadratische blaue Blättchen aus Dichlormethan/Hexan (1:4) (Zers. ab 230 °C, Ausb. 77% bezogen auf **9**).



Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **10a** (Tabelle 2) erscheint die Resonanz von 5-H ( $\delta = 9.94$ ) zwar bei merklich höherem Feld als bei **1a** und **2a** (Tabelle 1), doch läßt die starke Abschirmung der N-CH<sub>3</sub>-Protonen ( $\delta = -4.59$ ) keinen Zweifel, daß in dem Dikation ein ausgeprägter diamagnetischer Ringstrom gegenwärtig ist<sup>[18]</sup>.

Die Strukturanalyse von **10a**<sup>[19]</sup> offenbarte das Dikation **10** als eine hochsymmetrische, durch eine vierzählige Drehsymmetrie ausgezeichnete Spezies (Abb. 4). Gemäß der Prognose wird die Konformation von **10** durch die sterische Hinderung der *N*-Methylgruppen maßgeblich bestimmt. Die Heterofünfringe weisen, bezogen auf die Ebene, die sich durch die *meso*-Methin-Kohlenstoffatome legen läßt, eine Verdrehung von jeweils 39° auf, wobei an jeder der acht  $C_\alpha-C_\beta$ -Bindungen des Ringgerüsts Torsionswinkel ( $C_\beta-C_\alpha-C_\beta$ ) von 29° auftreten. Außerdem stellt man fest, daß die

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten von **7**, **2a**, **8** und **10a**.

<b>7</b> : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 6.61 (s, 2-H), 4.14 (s, 5-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 145.51, 123.56, 31.77; MS (70 eV): $m/z$ 384 ( $M^\oplus$ , 100%); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3064, 2923, 2899, 2826, 1421, 1298, 1255, 803, 790, 746, 494, 476 $\text{cm}^{-1}$ ; UV/VIS (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}$ = 241 nm ( $\epsilon$ = 26 500), 247 (24 900) sh, 254 (18 300) sh
<b>2a</b> : $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten siehe Tabelle 1 (die Temperaturabhängigkeit wurde von Raumtemperatur bis $-40^\circ\text{C}$ in 70proz. $\text{D}_2\text{SO}_4$ und bei $-75^\circ\text{C}$ in $\text{SO}_2$ untersucht); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3084, 3050, 3029, 1407, 1380, 1276, 1182, 1082 ( $\text{ClO}_2^\oplus$ ), 1062, 1049 ( $\text{ClO}_2^\oplus$ ), 964, 900, 835, 808, 658, 623 ( $\text{ClO}_2^\oplus$ ), 546 $\text{cm}^{-1}$ ; UV/VIS (96proz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): $\lambda_{\text{max}}$ = 381 nm ( $\epsilon$ = 21 700) sh, 426 (94 500), 456 (42 700) sh, 514 (2400) sh, 547 (1500) sh, 595 (8250), 646 (4300) sh
<b>8</b> : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 6.74 (s, 2-H), 4.17 (s, 5-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 155.19, 125.12, 37.04; MS (75 eV): $m/z$ 576 ( $M^\oplus$ (für $^{80}\text{Se}$ ), 41%); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3045, 3010, 2888, 1492, 1291, 1127, 1029, 817, 798, 729, 432 $\text{cm}^{-1}$ ; UV/VIS (Dioxan): $\lambda_{\text{max}}$ = 251 nm ( $\epsilon$ = 25 000), 257 (22 700) sh
<b>10a</b> : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 9.94 (s, 5-H), 3.56 (m, 2a-H), 1.50 (t, 2b-H), -4.59 (s, N- $\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 156.97, 141.51, 102.73, 34.54, 20.50, 16.56; MS (FAB): $m/z$ 592 [( $M - 2\text{ClO}_4$ ) $^\oplus$ , 100%]; UV/VIS (96proz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): $\lambda_{\text{max}}$ = 445 nm ( $\epsilon$ = 157 000), 554 (21 500) sh, 594 (8000), 637 (6550)

*N*-Methylgruppen gegenüber dem zugehörigen Heterofünfring sehr deutlich abgewinkelt sind ( $32^\circ$ ); damit einhergehen muß eine partielle Umhybridisierung der Stickstoffatome von  $\text{sp}^2$  nach  $\text{sp}^3$  (Summe der Bindungswinkel am Stickstoff:  $349.1^\circ$ ). Obwohl die Geometrie des Ringgerüsts in **10** die p-Orbital-Überlappung erheblich beeinträchtigen sollte, entspricht das Bindungslängen-Muster des Dikations, insbesondere die Relation der CC-Bindungslängen in den Heterofünfringen ( $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta > \text{C}_\beta\text{-C}_\beta$ ), den Verhältnissen in Porphyrinen<sup>[1b, c]</sup>. Auf einige interessante Besonderheiten in der

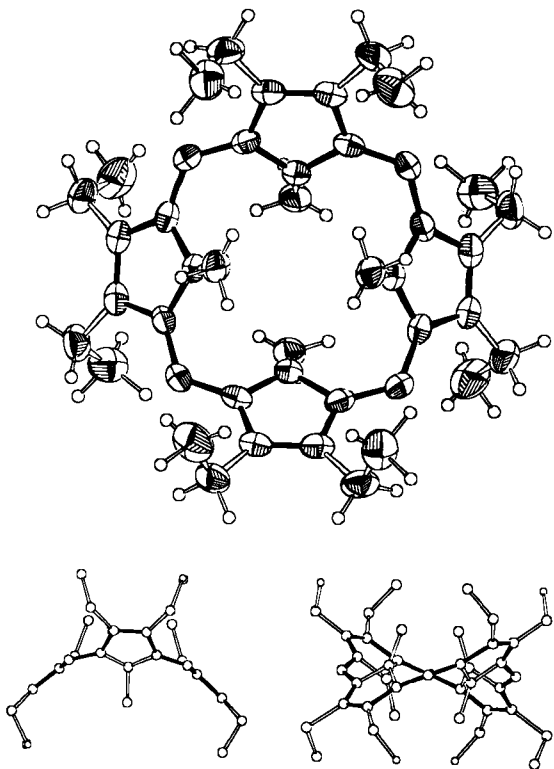


Abb. 4. Struktur von **10a** im Kristall. Das Molekül hat angenäherte  $D_{2d}$ -Symmetrie (exakt  $S_4$ ), wie die drei ausgewählten Projektionen zeigen. Oben: Aufsicht, Blick in Richtung der kristallographischen  $S_4$ -Achse, Schwingungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen  $\text{C}_\alpha\text{-C}_m$ : 1.411,  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ : 1.449,  $\text{C}_\alpha\text{-N}$ : 1.391 (Mittelwerte),  $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$ : 1.365 Å. Unten: Seitenansichten (ohne H-Atome) aus zwei um  $45^\circ$  gedrehten Blickrichtungen: links: parallel zu einer der beiden äquivalenten Spiegelebenen, rechts: entlang einer der beiden äquivalenten  $\text{C}_2$ -Achsen.

Anordnung der Perchlorat-Ionen kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden<sup>[19]</sup>.

Die strukturell nahe verwandten dikationischen Porphyrine **1**, **2** und **10** bilden eine Reihe, in der die Konformation des Ringgerüsts von planar über leicht gewellt zu stark gewellt variiert. Daß beim Übergang von **1** zu **10** die Aromatizität nach NMR- und strukturchemischen Kriterien keine wesentliche Abschwächung erfährt, veranschaulicht eindrucksvoll die Fähigkeit von Porphyrinen vorliegenden Typs, auch unter ungünstigen sterischen Bedingungen eine effektive cyclische  $\pi$ -Elektronendelokalisation aufrechtzuerhalten.

Eingegangen am 17. Juli 1989 [Z. 3446]

- [1] a) H. Fischer, H. Orth: *Die Chemie des Pyrrols*, Bd. II, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1937; b) K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975; c) D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins*, Vol. I-VII, Academic Press, New York 1978/1979.
- [2] a) E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* 100 (1988) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 406; b) W. Haas, B. Knipp, M. Sicken, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* 100 (1988) 448 bzw. 27 (1988) 409.
- [3] a) Sapphyrine: M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1972, 2111; V. J. Bauer, D. L. J. Clive, D. Dolphin, J. B. Paine III, F. L. Harris, M. M. King, J. Loder, S.-W. Chien Wang, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6429; b) Texaphyrin: J. L. Sessler, M. R. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4394; c) Platyrine: E. LeGoff, O. G. Weaver, *ibid.* 52 (1987) 710; d) [26]Porphyrin: M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1100; [34]Porphyrin: G. Knübel, B. Franck, *ibid.* 100 (1988) 1203 bzw. 27 (1988) 1170; e) Pentaphyrin: H. Rexhausen, A. Gosauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 275; f) Homoporphyrine: H. J. Callot, E. Schaeffer, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1567; g) Porphycene: E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 257; E. Vogel, M. Balci, K. Pramod, P. Koch, J. Lex, O. Ermer, *ibid.* 99 (1987) 909 bzw. 26 (1987) 928.
- [4] Über Mono- und Dithiaporphyrine sowie über Diselenaporphyrine wurde verschiedentlich berichtet: a) A. W. Johnson in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 729; b) A. Ulman, J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6540; c) R. L. Hill, M. Gouterman, A. Ulman, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1450; d) P. Stein, A. Ulman, T. G. Spiro, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 369; e) L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1183; siehe auch Literaturübersicht in [2a].
- [5] M. Ahmed, O. Meth-Cohn, *Chem. Commun.* 1968, 82; *Tetrahedron Lett.* 1969, 1493; *J. Chem. Soc. C* 1971, 2104.
- [6] Die Rechnungen verdanken wir Prof. R. Gleiter, Universität Heidelberg.
- [7] a) Porphyrine: T. P. Wijesekera, J. B. Paine III, D. Dolphin, F. W. B. Einstein, T. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6747; b) *N*-protonierte Porphyrine: N. Hirayama, A. Takenaka, Y. Sasada, E.-I. Watanabe, H. Ogoshi, Z.-I. Yoshida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 330; A. Stone, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 2735; *N*-substituierte Porphyrine: D. K. Lavalley: *The Chemistry and Biochemistry of N-Substituted Porphyrins*, VCH Publishers, New York/Weinheim 1987.
- [8] E. Vogel in H. Nozaki (Hrsg.): *Current Trends in Organic Syntheses*, Pergamon Press, Oxford 1983, S. 379.
- [9] a) R. Steinkamp, *Dissertation*, Universität Münster 1978; b) B. Franck, W. Bock, G. Bringmann, G. Fels, F. Grubenbecher, M. Marsmann, R. Pietschmann, K. Schäpers, U. Spiegel, R. Steinkamp, G. Ufer, C. Wegner, *Int. J. Biochem.* 12 (1980) 671; c) B. Franck, *Angew. Chem.* 94 (1982) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 343.
- [10] Frühere analytische Untersuchungen an Furfurylalkohol-Polykondensaten mit relativ hohem Anteil an niedermolekularen Produkten ergaben keine Anhaltspunkte für die Bildung von **6** oder höheren Cyclooligomeren: J. B. Barr, S. B. Wallon, *J. Appl. Polym. Sci.* 15 (1971) 1079; E. M. Wewerka, E. D. Loughran, K. L. Walters, *ibid.* 15 (1971) 1437.
- [11] J. K. Jurjev, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 69 (1936) 440; Y. Miyahara, T. Inazu, T. Yoshino, *Chem. Lett.* 1980, 397; V. G. Kharchenko, T. I. Gubina, I. A. Markushina, *Zh. Org. Khim.* 18 (1982) 394; *J. Org. Chem. USSR* 18 (1982) 343.
- [12]  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{S}_4$ , Zers. ab  $235^\circ\text{C}$ , Kristalle aus Toluol; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ;  $a = 9.743(2)$ ,  $b = 10.019(2)$ ,  $c = 9.336(2)$  Å,  $\beta = 109.80(2)^\circ$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.490 \text{ g cm}^{-3}$ ; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [Raumtemperatur,  $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$  Å,  $\theta_{\text{Mo. (max.)}} = 27^\circ$ ]; Verfeinerung (C,S anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1879 Reflexen mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ;  $R = 0.029$ ,  $R_w = 0.038$  [20].
- [13] Tetrathiaporphyrinogen **7** zeigt gegenüber Oxidationsmitteln ein bemerkenswert differenziertes Verhalten: außer in das Dikation **2** (mit DDQ) läßt es sich in das entsprechende Tetraketon (Cerammoniumnitrat), in das Monosulfon (Persäuren) sowie in eine noch nicht identifizierte rote io-

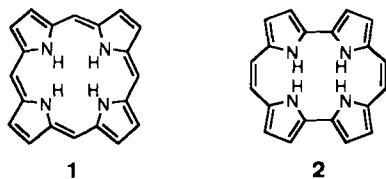
nische Spezies (elektrochemisch) überführen. Demgegenüber lieferte Tetraoxaporphyrinogen **6** bisher mit allen Reagentien, die Oxidation unter Erhalt des Ringgerüsts bewirkten, stets das Dikation **1**. Auch die elektrochemische Oxidation von **6** ergab **1** (persönliche Mitteilung von Prof. E. Steckhan, Universität Bonn).

- [14]  $C_{20}H_{12}Cl_2O_8S_4$ , Zers. bei  $240^\circ\text{C}$ , Kristalle aus  $\text{HClO}_4$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ;  $a = 5.850(1)$ ,  $b = 8.994(1)$ ,  $c = 10.547(2)$  Å,  $\alpha = 78.90(2)$ ,  $\beta = 81.03(2)$ ,  $\gamma = 82.19(2)^\circ$ ;  $\rho_{\text{ver.}} = 1.800 \text{ g cm}^{-3}$ ; Meßbedingungen wie für **7**; Verfeinerung (C, Cl, O, S anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1791 Reflexen mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ;  $R = 0.045$ ,  $R_w = 0.053$  [20].
- [15] Für eine Bindungsbeziehung zwischen Schwefelatomen, die im Porphyrin-Kern einander gegenüberliegen, wie sie im Falle von Tetraphenyl-21,23-dithiaporphyrin aufgrund des extrem kurzen S...S-Abstands von 3.05 Å angenommen und theoretisch begründet wird [4c, d], ergeben sich bei **2a** keine Anhaltspunkte.
- [16] Zur säurekatalysierten Umwandlung von Furanen in Selenophene siehe C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman, A.-B. Hörnfeldt in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 968.
- [17] M. Gosmann, *Dissertation*, Universität Münster 1986.
- [18] Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10a** stimmt hinsichtlich der  $\delta$ -Werte für 5-H und N-CH<sub>3</sub> erwartungsgemäß gut mit dem des Octakis(carbomethoxymethyl)-Derivats von **4** (als Bromid) [9a, c] überein.
- [19]  $C_{40}H_{18}Cl_2N_4O_8$ , Zers. ab  $230^\circ\text{C}$ , Kristalle aus Dichlormethan/Hexan (1:4); tetragonal, Raumgruppe  $P4/n$ ,  $Z = 2$ ;  $a = 14.866(3)$ ,  $c = 9.441(2)$  Å;  $\rho_{\text{ver.}} = 1.260 \text{ g cm}^{-3}$ ; Meßbedingungen wie für **7**, Verfeinerung (C, Cl, N, O anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1011 Reflexen mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ;  $R = 0.062$ ,  $R_w = 0.065$ . Eines der beiden unabhängigen Perchlorat-Ionen ist fehlgeordnet [20].
- [20] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54 209, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Ein Pyrrolophandien-Porphycen-Redoxsystem

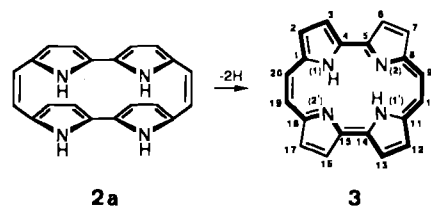
Von Emanuel Vogel\*, Ilona Grigat, Matthias Köcher und Johann Lex

Das von Woodward im Zusammenhang mit der Chlorophyll-Synthese diskutierte, nach wie vor unbekannte Iso-phlorin **1**<sup>[1]</sup> ist ein vom Standpunkt der Porphyrin- und der Annulenchemie gleichermaßen interessantes Molekül. Die Chance, das als „Cyclobutadien-Homologes“ zu betrachtende **1** – es handelt sich um ein [20]Annulen mit degenerierter, vermutlich sehr rascher  $\pi$ -Bindungsverschiebung – je gewinnen zu können, erscheint gering, da die Verbindung extrem leicht einer Zweielektronen-Oxidation unter Bildung von stabilem diprotonierten Porphyrin unterliegen dürfte.



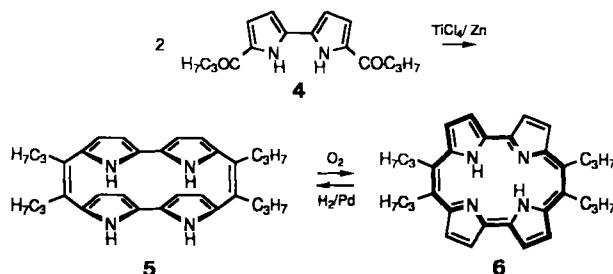
Im Licht der für **1** prognostizierten Oxidationsbereitschaft wird verständlich, weshalb das Analogon von **1** in der Porphycen-Reihe, das *N,N'*-Dihydro-9,10,19,20-tetrapropylporphycen **2**, das bei der Porphycen-Synthese<sup>[2]</sup> als Zwischenprodukt anzunehmen ist, sich bisher allen Nachweisversuchen zu entziehen vermochte. Anders als bei **1** besteht bei **2** eine erhebliche sterische Hinderung der NH-Wasserstoffatome, derzufolge **2**

aller Wahrscheinlichkeit nach nicht eben ist, sondern als Pyrrolophandien **2a**<sup>[3,4]</sup> vorliegt. Wir fanden jetzt, daß *N,N'*-Dihydro-9,10,19,20-tetrapropylporphycen in gewissen Fällen isolierbar sind, sich in der Tat als Pyrrolophandien erweisen und, was nicht vorausgesehen war, mit den entsprechenden Porphycenen Redoxsysteme bilden.



Betrachtungen zur Stereochemie am Porphycen **3** lehren, daß periphere Alkylgruppen, insbesondere in 9,10,19,20-sowie in 3,6,13,16-Position, die Geometrie des tetrapyrroli-schen Makrocyclus durch nichtbindende Wechselwirkungen relativ stark zu modulieren vermögen. Ein repräsentatives Beispiel hierfür ist das 9,10,19,20-Tetrapropylporphycen **6**, das analog der Synthese von **3** durch reduktive Kupplung des Bipyrrol-Derivats **4** mit Titantetrachlorid und Zink erhältlich ist<sup>[5]</sup>. Einer Röntgenstrukturanalyse zufolge weist **6** zwar ebenso wie **3** ein planares Ringgerüst auf, doch bewirkt die Abstoßung der Propylgruppen eine Annäherung einander gegenüberliegender Stickstoffatome, so daß der  $N_4$ -Kern mit den Abständen  $N(1)\cdots N(2') = 2.528(4)$  Å<sup>[6]</sup> und  $N(1)\cdots N(2) = 2.898(4)$  Å nunmehr betont rechteckig ist. Diese Strukturveränderung beeinflußt nicht nur die Stärke der N-H...N-Wasserstoffbrücken und die Tendenz zur Metallkomplex-Bildung, sondern gibt nach jüngsten Untersuchungen auch zu unerwarteten chemischen Reaktionen Anlaß.

Mit einer solchen Reaktion hat man es bei der katalytischen Hydrierung von **6** mit Palladium/Kohle in Essigester zu tun. Während **3** unter diesen Hydrierungsbedingungen regioselektiv das als Chlorin-Analogon aufzufassende rot-violette 2,3-Dihydro-9,10,19,20-tetrapropylporphycen liefert<sup>[7]</sup>, ergibt **6** überraschenderweise eine farblose Dihydroverbindung (Quader aus Dichlormethan/Hexan, Zers. ab  $180^\circ\text{C}$ , Ausb. 25%, Verluste durch Rückoxidation zu **6**). Der Befund, daß die Absättigung von nur einer formalen Doppelbindung die Konjugation geradezu dramatisch reduziert, legte sogleich den Verdacht nahe, daß es sich bei dem Produkt um das Pyrrolophandien *N,N'*-Dihydro-9,10,19,20-tetrapropylporphycen **5** handelt. Die Spektren (Tabelle 1) und die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung bestätigen dies.



Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** zeigt für die Pyrrolprotonen lediglich ein ABX-System bei  $\delta = 6.94$  (NH), 6.09 (2,7,12,17-H) und 6.02 (3,6,13,16-H) mit für Pyrrolringe typischen Kopplungskonstanten ( $^4J_{2,\text{NH}} = 2.70 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{3,\text{NH}} = 2.47 \text{ Hz}$  und  $^3J_{2,3} = 3.48 \text{ Hz}$ ) und für die Propylprotonen ein

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, I. Grigat, Dr. M. Köcher, Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41