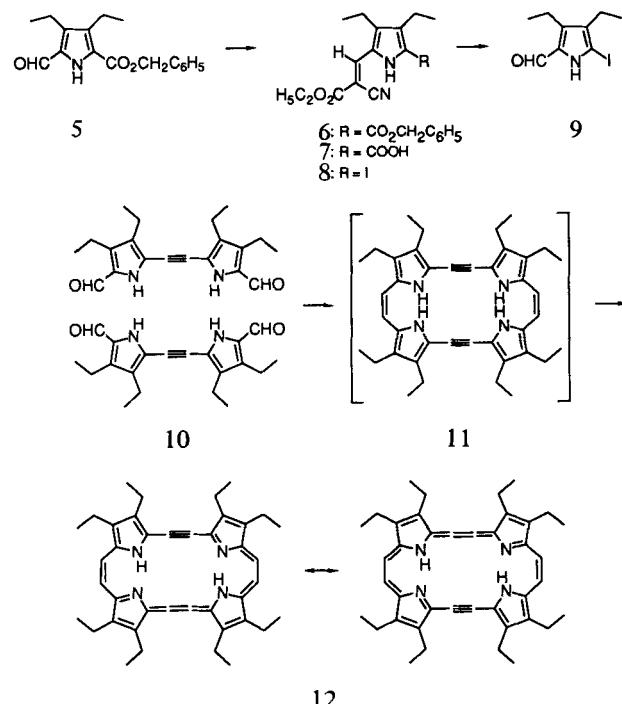
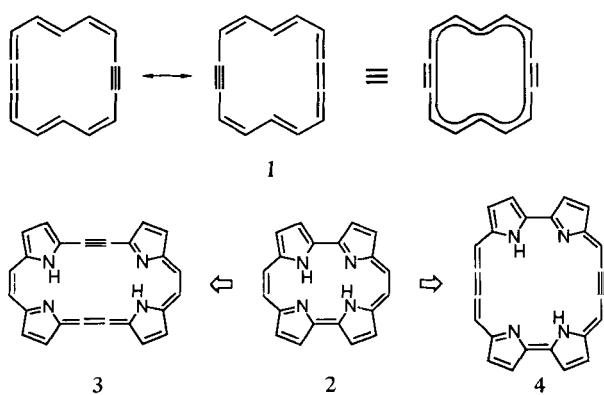


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

aufgrund der Gegenwart eines 22π -Elektronen-Hauptkonjugationswegs und der als gegeben erachteten Planarität die Voraussetzungen erfüllen, um als aromatische Systeme zu existieren. Die Synthese des Octaethyl-Acetylen-Cumulen-Porphycens **12** (Schema 1), bei dessen Auswahl die Gesichtspunkte Löslichkeit und Kristallinität Berücksichtigung fanden, bestätigt diese Prognose für den Fall des Verbindungstyps **3**.



Schema 1. **5** → **6**: $\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, EtOH , MeNH_2 , 5 min, 78°C , 81%; **6** → **7**: Pd/C, H_2 , 1 atm, 4 h, 25°C , 94%; **7** → **8**: ICl , AcOH , NaOAc , 20 min, 70°C , 85%; **8** → **9**: NaOH , $\text{MeOH/H}_2\text{O}$, Rückfluß, 3 h, 70%; **9** → **10**: Acetylen, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , HNEt_2 , 7 h, 45°C , 22%; **10** → **12**: TiCl_4 , Zn , CuCl , THF , Rückfluß, 10 min, 18%.



Da Porphyrine^[4] und Porphycene^[5] als „verkappte Annulene“ aufgefaßt werden können, bot es sich geradezu an, Acetylen-Cumulen-Struktureinheiten bei der Entwicklung neuartiger Porphyrinoide als Bausteine zu verwenden. Es war zu vermuten, daß Acetylen-Cumulen-Porphycene leichter zugänglich sind als entsprechende Porphyrine, weshalb wir uns vorrangig dem erstgenannten Verbindungstyp zuwenden. Von Porphycen **2** leiten sich die beiden strukturisomeren Acetylen-Cumulen-Porphycene **3** und **4** ab, die

Das Synthesekonzept für **12** gründete auf der Erwartung, daß der acetylenische Dipyrroldialdehyd **10** sich mittels niedervalentem Titan^[6] unter Bildung des echten tetrapyrrolichen Makrocycles **11** reduktiv kuppeln läßt und **11** ein dem *N,N'*-Dihydroporphycen^[7] analoges Verhalten zeigt, indem es spontan unter Luftoxidation zum Acetylen-Cumulen-Porphycen **12** weiterreagiert. Die eigentliche Aufgabe wäre damit auf die Synthese von **10** reduziert. Um zu **10** zu gelangen, wurde der bekannte Pyrrolaldehyd **5**^[8] nach herkömmlichen Methoden der Pyrrolchemie^[9] via **6** [gelbe Nadeln (Ethanol), $\text{Fp} = 108^\circ\text{C}$; Ausb. 81%], **7** [gelbe Blättchen (Ethanol), $\text{Fp} = 184\text{--}185^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausb. 94%], Rohprodukt für die weitere Umsetzung ausreichend rein] und **8** [gelb-orange Blättchen (Ethanol), *E/Z*-Isomerengemisch; Ausb. 85%] zunächst in den Iodaldehyd **9** [hellrosa Blättchen (Ethanol/Wasser 1:1), $\text{Fp} = 105\text{--}106^\circ\text{C}$; Ausb. 70%] übergeführt. Leitete man in eine Lösung von **9** in Diethylamin in Gegenwart von Bis(triphenylphosphoran)palladium(II)-chlorid und Kupfer(I)-iodid Acetylen ein^[10], so entstand als niedermolekulares Hauptprodukt der gesuchte Dialdehyd **10**, der nach Chromatographie an Kieselgel mit Essigester/Pentan (1:1) und Umkristallisation aus Ethanol in gelborangen Kuben isoliert wurde [$\text{Fp} = 255^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausb. 22%]. Die als kritisch angesehene reduktive Kupplung von **10** zu **12** (über **11**) konnte – in Abänderung der Vorschriften für die

[*] Prof. Dr. E. Vogel, N. Jux, P. Koch, Dr. H. Schmickler, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, W-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Volkswagen-Stiftung gefördert.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **6–10** und **12**.

6: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.26$ (br. s, 1 H), 8.00 (s, 1 H), 7.43, 7.36, 7.31 (m, 5 H), 5.35 (s, 2 H), 4.33 (q, 2 H), 2.73 (q, 2 H), 2.59 (q, 2 H), 1.36 (t, 3 H), 1.13 (t, 3 H), 1.12 (t, 3 H); MS (EI, 70 eV): m/z 380 (M^+ , < 1%), 91 (100); IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3426, 2207, 1714, 1595$; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 239$ (17 000), 381 (35 200).
7: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.39$ (br. s, 1 H), 10.24 (br. s, 1 H), 8.03 (s, 1 H), 4.34 (q, 2 H), 2.76 (q, 2 H), 2.62 (q, 2 H), 1.37 (t, 3 H), 1.16 (t, 3 H), 1.15 (t, 3 H); MS (EI, 70 eV): m/z 290 (M^+ , 64%), 200 (100); IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3419, 2615, 2210, 1724, 1666$; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 239$ (15 300), 378 (32 300).
8 (E/Z-Isomergemisch 58:42): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.49$ (Z, br. s, 1 H), 9.62 (E, br. s, 1 H), 7.81 (E, s, 1 H), 7.12 (Z, s, 1 H), 4.32 (Z, q, 2 H), 4.30 (E, q, 2 H), 2.61 (E, q, 2 H), 2.60 (Z, q, 2 H), 2.40 (E und Z, q, je 2 H), 1.36 (Z, t, 3 H), 1.33 (E, t, 3 H), 1.13 (E, t, 3 H), 1.12 (Z, t, 3 H), 1.07 (E und Z, t, je 3 H); MS (EI, 70 eV): m/z 372 (M^+ , 8%), 157 (100); IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3264, 2205, 1707, 1685$; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 227$ (10 200), 260 (1000), 306 (3300), 402 (41 200).
9: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.54$ (br. s, 1 H), 9.38 (s, 1 H), 2.73 (q, 2 H), 2.38 (q, 2 H), 1.21 (t, 3 H), 1.07 (t, 3 H); MS (EI, 70 eV): m/z 277 (M^+ , 100%), 262 (84); IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3246, 1620, 1367$; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 226$ (4100), 313 (19700).
10: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$): $\delta = 12.30$ (br. s, 1 H), 9.60 (s, 1 H), 2.70 (q, 2 H), 2.52 (q, 2 H), 1.13 (t, 3 H), 1.12 (t, 3 H); MS (EI, 70 eV): m/z 324 (M^+ , 100%); IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3233, 1614, 1442, 1277$; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 246$ (17700), 257 (18700), 283 (20700), 381 (36 000), 400 (37 200).
12: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 9.99$ (s, 4 H, H-11,12,23,24), 4.50 (q, 8 H, H-3a,8a,15a,20a), 4.16 (q, 8 H, H-2a,9a,14a,21a), 2.34 (t, 12 H, H-3b,8b,15b,20b), 2.28 (br. s, 2 H, NH), 2.03 (t, 12 H, H-2b,9b,14b,21b); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 143.28, 142.76, 140.82, 126.72, 111.85, 105.75, 22.02, 21.02, 19.43, 18.41$; MS (EI, 70 eV): m/z 582 (M^+ , 100%), 291 (M^{2+} , 6); IR (CsI): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2962, 2067, 1479, 1267, 1216, 1200, 1116, 994, 941, 932$; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 297$ (12 800), 381 (45 600) sh, 405 (188 700), 439 (76 500), 492 (6200) sh, 619 (4900) sh, 651 (15 300) sh, 677 (38 900) 724 (73 300), 766 (79 400).

Synthese von **2** und einigen seiner Alkylderivate^[11] – nach der unten angegebenen Arbeitsvorschrift durchgeführt werden.

Struktur und Aromatizität von **12** gehen bereits aus den Spektren des neuen tetrapyrrolischen Makrocyclus hervor. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$), für das bisher keine Temperaturabhängigkeit nachgewiesen werden konnte (-100°C bis $+25^\circ\text{C}$), besteht aus einem Singulett bei $\delta = 9.99$ (H-11), zwei Quartetts bei $\delta = 4.50$ (H-3a) und 4.16 (H-2a), zwei Triplets bei $\delta = 2.34$ (H-3b) und 2.03 (H-2b) sowie aus einem verbreiterten Signal bei $\delta = 2.28$ (NH). Dieses auf eine porphyrinoide Verbindung mit starken N-H \cdots N-Wasserstoffbrücken^[12] hindeutende Spektrum entspricht in seinem Habitus dem des 2,3,6,7,12,13,16,17-Octaethylporphycens **16**^[13], stimmt hinsichtlich der Lage der Resonanzen der vinylischen und der NH-Protonen jedoch besser mit dem des unsubstituierten Porphycens ($\delta_{\text{H-9}} = 9.83$; $\delta_{\text{NH}} = 3.15$) überein^[5]. Daß bei **16** das NH-Signal ($\delta = 0.6$) bei relativ hoher Feldstärke auftritt, wird verständlich, wenn man die durch die sterische Wechselwirkung der inneren Ethylgruppen hervorgerufene Vergrößerung der N1N2'- und N1'N2-Abstände berücksichtigt (schwächere N-H \cdots N-Wasserstoffbrücken). Die Präsenz der $\text{C}_{\text{sp}} \equiv \text{C}_{\text{sp}}$ -Bindungen in **12** erschließt sich aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, denn dieses zeigt außer den Resonanzen, die mit denen im Spektrum von **16** korrespondieren, ein für C-Atome der genannten Bindungsart typisches Signal bei $\delta = 105.75$ ^[14]. Aus den NMR-spektroskopischen Befunden folgt mit großer Sicherheit, daß es sich bei **12** – wie bei **2** – um ein planares, effektive D_{2h} -Symmetrie aufweisendes Molekül handelt.

Im UV/VIS-Spektrum von **12** manifestiert sich sehr eindrucksvoll die nahe elektronische Verwandtschaft mit **2** und dessen Alkylderivaten. Die Spektren von **12** und 2,7,12,17-Tetrapropylporphycen **13**^[11a] (Abb. 1) haben sehr ähnliche

Gestalt, doch sind in dem von **12** Soret-Doppelbande und Q-Banden – der Verlängerung des Hauptkonjugationswegs entsprechend (22- statt 18 π -Elektronensystem) – markant bathochrom verschoben. Das Massenspektrum (EI, 70 eV) zeigt das Molekül-Ion (m/z 582, 100%) als Basispeak und das doppelt geladene Molekül-Ion (m/z 291, 6%) als wei-

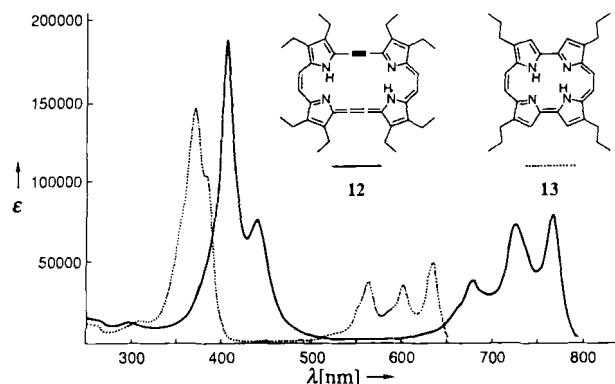


Abb. 1. UV/VIS-Spektrum von **12** und 2,7,12,17-Tetrapropylporphycen **13** (Dichlormethan).

teren Peak. Die aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgrund der Lage des NH-Signals bei relativ tiefem Feld gefolgte Präsenz starker N-H \cdots N-Wasserstoffbrücken wird dadurch bestätigt, daß das IR-Spektrum (CsI) die für die NH-Valenzschwingung typische Bande im Bereich von 3360–3300 cm^{-1} vermissen läßt. Bei 2067 cm^{-1} findet sich eine intensive Absorption, die der asymmetrischen $\text{C}_{\text{sp}} \equiv \text{C}_{\text{sp}}$ -Valenzschwingung entspricht.

Das Acetylen-Cumulen-Porphycen **12** liegt im Kristall^[15] (Abb. 2) als zentrosymmetrisches Molekül mit praktisch platten-

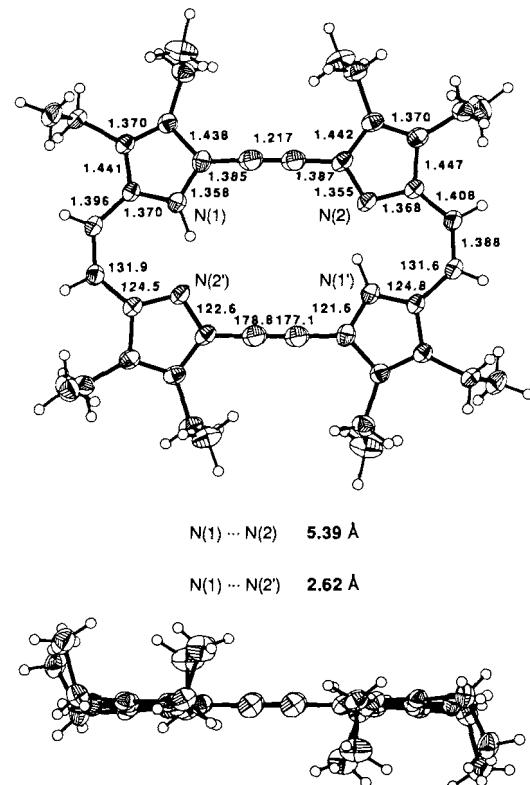
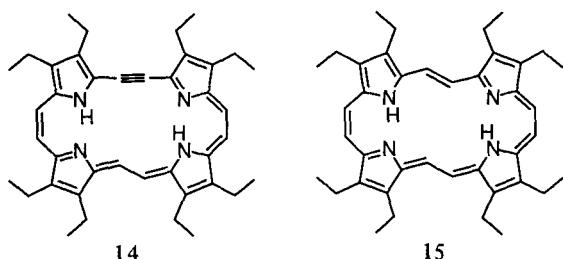


Abb. 2. Struktur von **12** im Kristall. Oben: Aufsicht. Unten: Seitenansicht. Ausgewählte Bindungsängen und andere Abstände [\AA] sowie Bindungswinkel [$^\circ$]; Standardabweichungen ca. 0.002 \AA bzw. 0.1°. Die Schwingungsellipsoide geben 40% Wahrscheinlichkeit wieder.

narem Ringgerüst vor (maximaler Abstand der C- und N-Atome von der mittleren Ringebene: 0.07 Å). Aus der Symmetrie folgt, daß die einander gegenüberliegenden $C_{sp^2}C_{sp}C_{sp}C_{sp^2}$ -Struktureinheiten äquivalent sind und somit **12** als Resonanzhybrid zu formulieren ist. Was die geometrischen Parameter der genannten C_4 -Einheiten betrifft, so besteht sowohl hinsichtlich der Bindungswinkel an den sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen (178.8 und 177.1°) als auch in Bezug auf die Längen von $C_{sp^2}C_{sp}$ - und $C_{sp}C_{sp}$ -Bindungen (1.385 und 1.387 Å bzw. 1.217 Å) vorzügliche Übereinstimmung mit den Verhältnissen in **1**^[2a] sowie in 3,9,12,18-Tetra-*tert*-butyl-tetrahydro[18]annulen^[2b]. Im Grunde kann der Makrocyclus **12** als ein „gestrecktes Porphycen“ betrachtet werden. Anders als bei **2** sind bei **12** die NH-Wasserstoffatome nicht fehlgeordnet, so daß eine Zuordnung zu bestimmten Stickstoffatomen (symmetriegerichtet zu N-Atomen in diagonaler Position) möglich ist. Der Hohlraum in **12** weist mit N1N2'- und N1N2-Abständen von 2.62 bzw. 5.39 Å eine für Metallkomplexbildung sehr ungünstige Abmessung auf, doch erscheint denkbar, daß die $C_{sp}C_{sp}$ -Bindungen für manche Metall-Ionen koordinationsfördernd sind.



Die bei der reduktiven Kupplung von **10** zu **12** in geringen Anteilen auftretenden Nebenprodukte wurden als die acetylenische Dihydroverbindung **14** und die Tetrahydroverbindung **15** erkannt. Bei **15** handelt es sich um das erste [22]Porphyrin(2.2.2.2), das in der direkt folgenden Zuschrift beschrieben wird^[16].

Arbeitsvorschrift

12: 650 mg (10 mmol) aktiviertes Zink und 65 mg (0.7 mmol) wasserfreies Kupfer(II)-chlorid werden in 40 mL absolutem Tetrahydrofuran (THF) suspendiert und langsam mit 0.54 mL (5 mmol) Titanitetrachlorid versetzt. Die Mischung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, ehe man in kleinen Portionen 162 mg (0.5 mmol) Dialdehyd **10** einträgt. Nach 10 min weiterem Erhitzen wird mit 40 mL Ammoniakwasser hydrolysiert und das Gemisch mit Chloroform extrahiert. Chromatographie an Silicagel mit Kohlenstoffdisulfid und anschließende Umkristallisation aus Benzol liefern 26 mg (18%) **12** in blauen, metallisch glänzenden Nadeln (Zers. oberhalb 300 °C). Als Nebenprodukte isoliert man bis zu 5% partiell hydrierte Verbindungen.

Eingegangen am 13. Dezember 1989 [Z 3685]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

- [1] F. Sondheimer, Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5765; F. Sondheimer, Y. Gaoni, L. M. Jackman, N. A. Bailey, R. Mason, *ibid.* **84** (1962) 4595.
- [2] a) N. A. Bailey, R. Mason, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 180; b) C. Kabuto, Y. Kitahara, M. Iyoda, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2787, 2791.
- [3] K. Fukui, T. Nomoto, S. Nakatsuji, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3157; M. Iyoda, M. Nakagawa, *ibid.* **1972**, 3161; M. Nakagawa, *Pure Appl. Chem.* **44** (1975) 885; *Angew. Chem.* **91** (1979) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 202.
- [4] H. Scheer, J. J. Katz in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 399; M. Gouterman in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins, Vol. III*, Academic Press, New York 1978, S. 1.

- [5] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **98** (1986) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 257; E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **62** (1990) 557.
- [6] J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4708; T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041; S. Tylik, I. Wolochowicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2147; Neuere Übersichten: J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1513; D. Lenoir, *Synthesis* **1989**, 883.
- [7] *N,N'*-Dihydroporphycen entzog sich bisher dem Nachweis, doch ist sein 9,10,19,20-Tetrapropyllderivat bei Luftausschluß für eine Charakterisierung hinreichend stabil; die Verbindung wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse als Phan ausgewiesen: E. Vogel, I. Grigat, M. Köcher, J. Lex, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1687; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1655.
- [8] J. B. Paine III, R. B. Woodward, D. Dolphin, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2826.
- [9] J. B. Paine III, D. Dolphin, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2787.
- [10] H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **93** (1975) 259; K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- [11] a) E. Vogel, M. Balci, K. Pramod, P. Koch, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* **99** (1987) 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 928; b) E. Vogel, M. Köcher, J. Lex, O. Ermer, *Isr. J. Chem.* **29** (1989) 257.
- [12] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **9** (1980) 91; A. Novak, *Struct. Bonding (Berlin)* **18** (1974) 177.
- [13] E. Vogel, P. Koch, unveröffentlicht.
- [14] K. Müllen, *Chem. Rev.* **84** (1984) 603.
- [15] $C_{40}H_{46}N_4$, Zers. > 300 °C, Kristalle aus Benzol; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$; $a = 8.315(1)$, $b = 9.405(1)$, $c = 11.268(2)$ Å, $\alpha = 94.97(1)$, $\beta = 100.81(1)$, $\gamma = 104.15(1)$ °; $\rho_{\text{ber.}} = 1.164$ g cm⁻³; Intensitätsmessungen auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer [Raumtemperatur, $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{Mo}}(\text{max}) = 27$ °]; Verfeinerung (C, N anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 2634 Reflexen mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$; $R = 0.040$, $R_w = 0.050$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54912, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] E. Vogel, N. Jux, E. Rodriguez-Val, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) Nr. 12.

Die Porphyrin-Homologen: [22]Porphyrin(2.2.2.2), ein „gestrecktes Porphycen“

Von Emanuel Vogel*, Norbert Jux, Eduardo Rodriguez-Val, Johann Lex und Hans Schmickler

Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

Porphyrin **1a**, Stammverbindung der biologisch wichtigsten Klasse natürlicher Farbstoffe und Pigmente, ist ein tetrapyrrolierischer Makrocyclus, dessen π -Elektronenstruktur durch verschiedene Modelle beschrieben werden kann^[11]. Im Hinblick auf Konzeption und Synthese neuartiger porphyrinoider Ringsysteme^[21] hat es sich bewährt, **1a** als ein [18]Annulen aufzufassen. Nach dieser Interpretation sollten Homologe von **1a** existieren, die sich von [4n + 2]Annulen mit $n > 4$ ableiten. Die Homologen, von denen einige als dikationische N,N',N'',N''' -Tetraalkylderivate durch elegante biomimetische Synthesen von Franck et al.^[3] bereits bekannt sind, finden (zusammen mit **1a**) in der generalisierten, Stereochemie nicht berücksichtigenden Formel **1** summarisch Ausdruck^[4].

Eine naheliegende Variation von Formel **1** besteht darin, die vier $(CH)_n$ -Segmente entsprechend Formel **2** zu differenzieren. In **2** bleibt ein $(4n + 2)\pi$ -Elektronen-Hauptkonjugationsweg erhalten, wenn die Summe der Kohlenstoffatome in den Segmenten ein Multiples von vier beträgt. Die Porphyrin-Homologen werden somit durch ein ganzes Spektrum von Porphyrin-Analoga ergänzt. Repräsentative Beispiele hierfür sind das erst 1986 synthetisierte [18]Porphyr-

[*] Prof. Dr. E. Vogel, N. Jux, E. Rodriguez-Val, Dr. J. Lex, Dr. H. Schmickler
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, W-5000 Köln 41