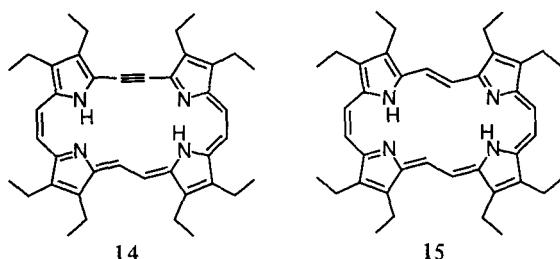


narem Ringgerüst vor (maximaler Abstand der C- und N-Atome von der mittleren Ringebene: 0.07 Å). Aus der Symmetrie folgt, daß die einander gegenüberliegenden  $C_{sp^2}C_{sp}C_{sp}C_{sp^2}$ -Struktureinheiten äquivalent sind und somit **12** als Resonanzhybrid zu formulieren ist. Was die geometrischen 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**<sup>[2a]</sup> sowie in 3,9,12,18-Tetra-*tert*-butyl-tetrahydro[18]annulen<sup>[2b]</sup>. 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<sup>[16]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

**12:** 650 mg (10 mmol) aktiviertes Zink und 65 mg (0.7 mmol) wasserfreies Kupfer(I)-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  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ;  $a = 8.315(1)$ ,  $b = 9.405(1)$ ,  $c = 11.268(2)$  Å,  $\alpha = 94.97(1)$ ,  $\beta = 100.81(1)$ ,  $\gamma = 104.15(1)$ °;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.164$  g cm<sup>-3</sup>; 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 Zeitschriftenzitals 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

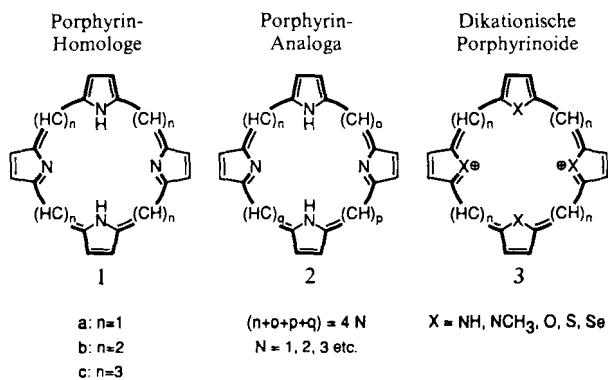
Porphyrin **1a**, Stammverbindung der biologisch wichtigsten Klasse natürlicher Farbstoffe und Pigmente, ist ein tetrapyrrolierischer Makrocyclus, dessen  $\pi$ -Elektronenstruktur durch verschiedene Modelle beschrieben werden kann<sup>[11]</sup>. Im Hinblick auf Konzeption und Synthese neuartiger porphyrinoider Ringsysteme<sup>[21]</sup> 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.<sup>[3]</sup> bereits bekannt sind, finden (zusammen mit **1a**) in der generalisierten, Stereochemie nicht berücksichtigenden Formel **1** summarisch Ausdruck<sup>[4]</sup>.

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-

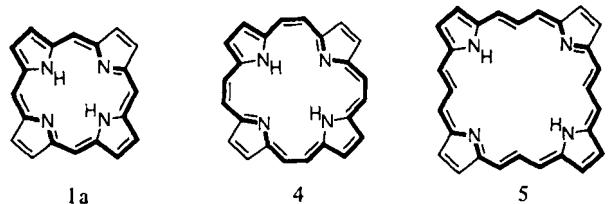
[\*] Prof. Dr. E. Vogel, N. Jux, E. Rodriguez-Val, Dr. J. Lex, Dr. H. Schmickler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstrasse 4, W-5000 Köln 41

rin(2.0.2.0) (Porphyacen)<sup>[2a]</sup> sowie das den Platyrinen<sup>[5]</sup> zugrundeliegende [22]Porphyrin(3.1.3.1)-System, über dessen Darstellung jüngst berichtet wurde<sup>[6]</sup>.

Von Porphyrin und seinen Homologen ist es gedanklich nur ein kleiner Schritt zu den durch Formel 3 repräsentierten dikationischen Porphyrinoiden, den *N,N',N'',N'''*-tetraalkylierten Porphyrin-Homologen.



lierten Porphyrinen<sup>[2c]</sup> und deren Homologen<sup>[3]</sup> sowie den Verbindungen, in denen die  $\text{N}/\text{NH}$ -Funktionen in 1 durch die Heteroatome Sauerstoff<sup>[2c]</sup>, Schwefel oder Selen<sup>[2d]</sup> ersetzt sind. Entsprechende Transformationen von neutralen in geladene Moleküle sind für die Porphyrin-Analoga 2 denkbar<sup>[2b]</sup>. Was die Ladungsverteilung in den dikationischen Porphyrinoiden betrifft, so steht vorläufig dahin, welches relative Gewicht den Resonanzstrukturen mit den positiven Ladungen an den Heteroatomen beizumessen ist.

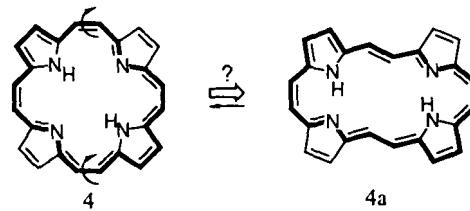


[18]Porphyrin(1.1.1.1) [22]Porphyrin(2.2.2.2) [26]Porphyrin(3.3.3.3)

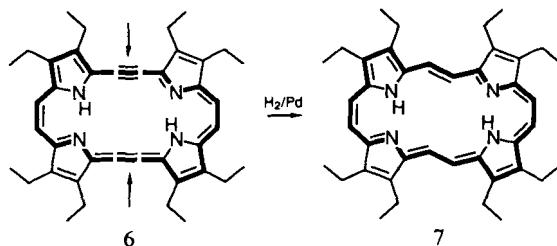
Unter den Porphyrinoiden 1–3 stellen die neutralen Porphyrin-Homologen 1b, 1c etc., die als ungewöhnliche Chromophore, potentielle Liganden und Komponenten supramolekularer Strukturen von Interesse sind, für den Synthesetiker nach wie vor eine Herausforderung dar. Es ist hierbei im Auge zu behalten, daß der Übergang von Porphyrin zu seinen Homologen mit dem Auftreten von Konfigurationsisomeren verbunden ist<sup>[7]</sup>. Stereochemische Betrachtungen legen es nahe, zwischen Porphyrin-Homologen mit ungeradem und solchen mit geradem Index n zu unterscheiden (Formel 1). Während bei 1c, 1e etc., wie für 1c durch Formel 5 zum Ausdruck gebracht, eine porphyrinähnliche Vorzugsgeometrie mit  $D_{2h}$ -Symmetrie angenommen werden darf –  $(\text{CH})_n$ -Segmente mit all-trans- $\text{CH}=\text{CH}$ -Bindungen –, ist bei 1b, 1d etc. die Existenz eines  $D_{2h}$ -symmetrischen Moleküls aus sterischen Gründen erschwert, wenn nicht gar ausgeschlossen.

Zielmolekül der hier beschriebenen Arbeiten war das als [22]Porphyrin(2.2.2.2) 1b bezeichnete nächsthöhere Homologe des Porphyrins, für welches außer dem Isomer 4 mit vier *cis*- $\text{CH}=\text{CH}$ -Bindungen Isomere mit *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ -Bindungen zu diskutieren sind. 4 ist aller Wahrscheinlichkeit nach nicht planar, da es eine relativ hohe, durch die Reso-

nanzenergie des Systems kaum zu kompensierende Spannung aufweisen sollte. Wie aus Molekülmodellen und Kraftfeldrechnungen<sup>[8]</sup> übereinstimmend hervorgeht, ist bei [22]Porphyrin(2.2.2.2) das *cis,trans,cis,trans*-Isomer 4a gegenüber 4 und anderen Isomeren energetisch begünstigt. 4a vermag bei nur mäßiger Gerüstspannung eine planare Konformation einzunehmen und hat den zusätzlichen Vorteil, starke, eine ebene Anordnung stabilisierende  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücken zu besitzen.



Wir berichten hier über das Porphyrin-Homologe 2,3,8,9,14,15,20,21-Octaethyl-[22]porphyrin(2.2.2.2) 7. Für die Synthese eignete sich das in der vorstehenden Zuschrift beschriebene Acetylen-Cumulen-Porphyrinoid 6<sup>[9]</sup> als Ausgangsverbindung. Die Hydrierung von 6 mit Palladium (Pb-vergiftet), durchgeführt bis zum Verschwinden von Edukt und Dihydroverbindung (DC-Kontrolle), lieferte als niedermolekulares Hauptprodukt die Tetrahydroverbindung 7, die



nach Chromatographie an Silicagel mit Kohlenstoffdisulfid und Kristallisation aus Benzol in violetten, sich mit grüner Farbe lösenden Kristallen (Rauten) erhalten wurde (Zers. oberhalb  $285^\circ\text{C}$ ; Ausb. 35%).

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 7 (siehe Abb. 1 und Tabelle 1) ist temperaturabhängig und mit einer *cis,trans,cis,trans*-Konfiguration der Verbindung (potentielle  $C_{2h}$ -Molekülsymmetrie) in Einklang. Die extreme Tieffeldlage der Resonanzen der Perimeterprotonen H-5,11,12 bzw. H-6 belegt überzeugend die aromatische porphyrinoide Natur von 7, während die Resonanz der NH-Protonen

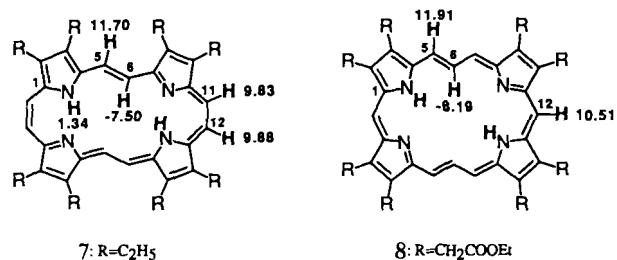


Abb. 1. Gegenüberstellung der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (jeweils 300 MHz, Raumtemperatur) von 7 (in  $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und 8 (in  $\text{CDCl}_3$ )[6] hinsichtlich der chemischen Verschiebungen der durch den diamagnetischen Ringstrom besonders beeinflußten Protonen (über die Lage des NH-Protonensignals in 8 findet sich keine Angabe).

bei relativ niedrigem Feld (Porphyrin-NH-Protonen:  $\delta = -3.76^{[10]}$ ), verursacht durch starke N-H  $\cdots$  N-Wasserstoffbrücken<sup>[11]</sup>, die strukturelle Verwandtschaft von 7 mit Porphycen (NH-Protonen:  $\delta = 3.15^{[2a]}$ ) sichtbar macht. Oberhalb 70 °C (in C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) treten im Spektrum Änderungen auf, die einen raschen Austausch jeweils zwischen H-5 und H-6, H-11 und H-12, den Ethylgruppen an C-2 und C-9 sowie den Ethylgruppen an C-3 und C-8 anzeigen und somit den Schluß erlauben, daß [22]Porphyrin(2.2.2.2) mit *cis,trans,cis,trans*-Konfiguration einer durch Rotation der *trans*-CH  $\cdots$  CH-Bindungen verursachten isodynamischen Umwandlung<sup>[12]</sup> – gleichbedeutend mit einem Übergang von einer C<sub>2h</sub>- in eine effektive D<sub>2h</sub>-Molekülsymmetrie – unterliegt. Eine detaillierte Linienformanalyse der temperaturabhängigen Spektren ist noch im Gange, doch ließ sich aus der Koaleszenztemperatur der Signale der den Ethylsubstituenten an C-3 und C-8 zugehörigen Methylprotonen bereits abschätzen, daß die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*$  der isodynamischen Konformationsänderung etwa 20 kcal mol<sup>-1</sup> beträgt.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von 7 und 9.

7:	<sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CS <sub>2</sub> /CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = 11.70$ (d, $^3J_{5,6} = 15.24$ Hz, 2H; H-5,17), 9.88, 9.83 (2 d, $^3J_{1,12} = 11.23$ Hz, 4H; H-11,12,23,24), 4.69, 4.28 (2 q, 8H; H-3a,8a,15a,20a), 4.14 (q, 8H; H-2a,9a,14a,21a), 2.36, 2.14 (2 t, 12H; H-3b,8b,15b,20b), 2.01, 1.99 (2 t, 12H; H-2b,9b,14b,21b), 1.34 (br. s, 2H, NH), -7.50 (d, 2H; H-6,18). <sup>13</sup> C-NMR (75.5 MHz, CS <sub>2</sub> /CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = 147.26$ , 145.61, 144.99, 140.48, 140.24, 139.93, 139.85, 139.48, 116.09, 113.84, 111.30, 108.96, 23.10, 20.90, 20.66, 20.46, 19.37, 19.30 (2 C), 16.81; MS (EI, 70 eV): $m/z$ 586 ( $M^+$ , 100%), 293 (18); IR (CsI): $\nu$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2963, 2932, 2871, 1471, 1283, 1195, 1054, 1006, 985, 937, 806, 619; UV/VIS (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 270 (14400), 417 (79800) sh, 440 (207900), 464 (104400), 482 (41600) sh, 579 (2200) sh, 618 (4100) sh, 656 (19500) sh, 672 (38900), 685 (26500) sh, 719 (16600) sh, 726 (17100), 790 (57200).
9:	<sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 10.02$ (br.s, 1H), 9.86 (s, 2H), 2.74 (q, 4H), 1.21 (t, 6H); MS (EI, 70 eV): $m/z$ 179 ( $M^+$ , 100%); IR (KBr): $\nu$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3261, 1675, 1649, 1470, 1220; UV/VIS (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 241 (19300), 320 (1400).

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 7 lädt ein zu einem Vergleich mit dem der Franckschen Verbindung 8<sup>[6]</sup>, die sich von dem mit [22]Porphyrin(2.2.2.2) 4a isomeren [22]Porphyrin(1.3.1.3) ableitet. Es offenbart sich hierbei eine erstaunliche Analogie zwischen den beiden [22]Porphyrin-Typen in Bezug auf Ringstromeffekte, denn man findet, daß bei 7 und 8 die Differenz in den chemischen Verschiebungen von inneren und äußeren Protonen jeweils in der Größenordnung von nicht weniger als  $\Delta\delta = 20$  liegt (Abb. 1).

Das UV/VIS-Spektrum von 7 enthält eine als Doppelbande auftretende starke Soret-Bande bei  $\lambda = 440/464$  nm ( $\epsilon = 207\,900/104\,400$ ) sowie Q-Banden im Bereich von  $\lambda = 672$  bis 790 nm. Nach Habitus und Bandenlage ist es gerechtfertigt, dieses als ein längerwellig verschobenes Porphycen-Spektrum zu betrachten. Das IR-Spektrum von 7 läßt keine NH-Valenzschwingungsbande erkennen und liefert damit ein zusätzliches Argument dafür, daß die Verbindung ähnlich Porphycen durch starke N-H  $\cdots$  N-Wasserstoffbrücken ausgezeichnet ist. Im Massenspektrum (EI, 70 eV) verursacht das Molekül-Ion ( $m/z$  586, 100%) den Basispeak und das doppelt geladene Molekül-Ion ( $m/z$  293, 18%) einen weiteren prominenten Peak.

Eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[13]</sup> von 7 (Abb. 2) bestätigt die *cis,trans,cis,trans*-Konfiguration der Verbindung und beweist insbesondere die Planarität des Ringgerüsts (maximaler Abstand der C- und N-Atome von der mittleren Ringebene: 0.05 Å). 7 ist zentrosymmetrisch, was bedeutet, daß die Iminowasserstoffatome diagonal gegenüberliegenden Stickstoffatomen zugeordnet werden können. In Parallelen hierzu

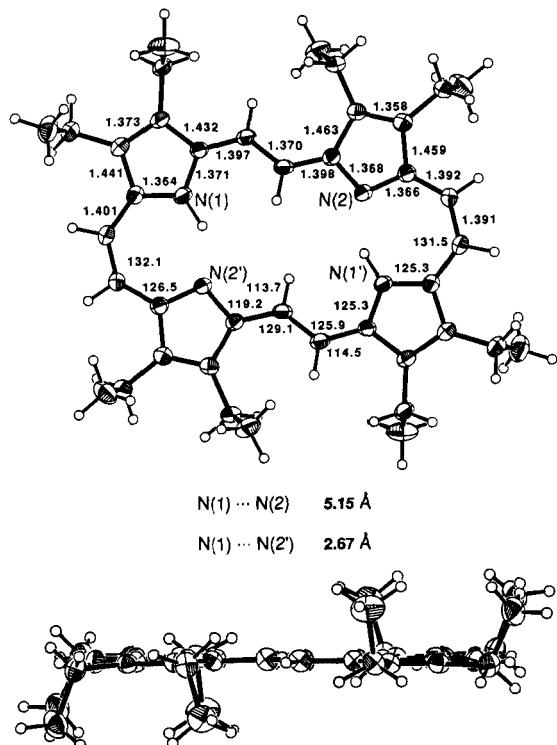
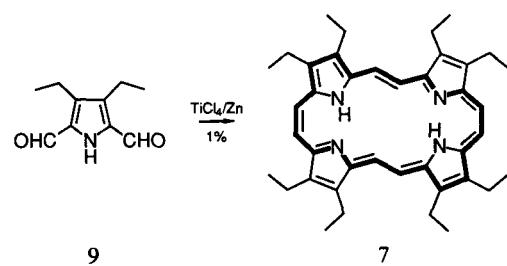


Abb. 2. Struktur von 7 im Kristall. Oben: Aufsicht. Unten: Seitenansicht. Ausgewählte Bindungslängen und andere Abstände [Å] sowie Bindungswinkel [°]; Standardabweichungen ca. 0.003 Å bzw. 0.2°. Die Schwingungsellipsoide geben 40 % Wahrscheinlichkeit wieder.

stellt man fest, daß 7 zwei Arten von Heterofünfringen enthält, die mit denen im Octaethylporphyrin<sup>[14]</sup> hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Während sich in den Strukturparametern der Heterofünfringe die Verwandtschaft von 7 mit Porphyrinen widerspiegelt, rechtfertigt es die bei 7 und Porphycen gegebene auffallende Ähnlichkeit in den Partialstrukturen, 7 als ein *gestrecktes Porphycen* aufzufassen. Für die Planarität des Ringgerüsts von 7 dürfte wie bei Porphycen das Vorhandensein starker N-H  $\cdots$  N-Wasserstoffbrücken von entscheidender Bedeutung sein. Die nichtbindende Wechselwirkung zwischen den inneren CH-Wasserstoffatomen ist, in Einklang mit Molekülmodellen, zu gering, um ein nennenswertes Heraustreten dieser Wasserstoffatome aus der Gerüstebene hervorzurufen, macht sich jedoch in einer Aufweitung der CCC-Winkel an C-6 und C-18 bemerkbar. Daß die vier N-Atome in 7 ein Parallelogramm (N2-N1-N2' = 78.1°) beschreiben, ist durch die Präsenz der *trans*-CH  $\cdots$  CH-Segmente bedingt.

Die Stabilität von *cis,trans,cis,trans*-Octaethyl-[22]porphyrin(2.2.2.2) 7 regte zu dem Versuch an, diese Verbindung in einem Zuge – vergleichbar der Eintopf-Synthese von Porphyrinen<sup>[15]</sup> aus  $\alpha$ -Hydroxy- oder  $\alpha$ -Aminomethylpyrrolen – durch reduktive Kupplung des Dialdehyds 9<sup>[16]</sup> mit



niedervalentem Titan<sup>[17]</sup> zu gewinnen. In der Tat ergab **9** bei der Reaktion mit dem aus Titan-tetrachlorid und Zink-Kupfer in Tetrahydrofuran generierten Kupplungssagens als einziges niedermolekulares, leicht isolierbares Produkt das gewünschte **7**, wenn auch vorläufig nur in einer Ausbeute von 1%. Inzwischen konnte unter gleichen Reaktionsbedingungen auch die Kupplung von 2,5-Pyrroldicarbaldehyd zum unsubstituierten *cis,trans,cis,trans*-[22]Porphyrin(2.2.2.2) **4a**<sup>[18]</sup> realisiert werden, doch geht hier die Ausbeute, vermutlich infolge von Löslichkeitproblemen, weiter zurück (0.1–0.2%), so daß die vollständige Charakterisierung der Stammverbindung noch einige Zeit in Anspruch nehmen dürfte.

Eingegangen am 4. Mai 1990 [Z 3944]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

CAS-Registry-Nummern:

**4a**, 130274-67-8; **6**, 130248-84-9; **7**, 130274-65-6; **9**, 130274-66-7; 2,5-Diformylpyrrol, 39604-60-9; 2-(2-Cyan-2-ethoxycarbonylvinyl)-3,4-diethyl-5-iodpyrrol, 130274-68-9.

- [1] H. Scheer, J. J. Katz in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 405; T. R. Janson, J. J. Katz in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins, Vol. IV*, Academic Press, New York 1979, S. 1; J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6801; I. Gutman, *Croat. Chem. Acta* 58 (1985) 359; M. J. S. Dewar, E. F. Healy, J. Ruiz, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 67; W. Flitsch, *ibid.* 58 (1986) 153.
- [2] a) Porphyrin: 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; b) Tetraoxaporphycen-Dikation: E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, H. Schmickler, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 411; c) Tetraoxaporphycin-Dikation: E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *ibid.* 100 (1988) 445 bzw. 27 (1988) 406; W. Haas, B. Knipp, M. Sicken, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* 100 (1988) 448 bzw. 27 (1988) 409; d) Tetrathiaporphyrin-Dikation: E. Vogel, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, *ibid.* 101 (1989) 1683 bzw. 28 (1989) 1651; e) *N,N',N'',N'''-Tetramethylporphyrin*-Dikation: B. Franck, *ibid.* 94 (1982) 327 bzw. 21 (1982) 343; siehe auch [2d].
- [3] *N,N',N'',N'''-Tetramethyl-[26]porphyrin(3.3.3.3)-Dikation*: M. Gossmann, B. Franck, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1100; *N,N',N'',N'''-Tetramethyl-[34]porphyrin(5.5.5.5)-Dikation*: G. Knübel, B. Franck, *ibid.* 100 (1988) 1203 bzw. 27 (1988) 1170.
- [4] Repräsentanten von Porphyrinoïden mit einem (4n + 2) $\pi$ -Elektronen-Hauptkonjugationsweg, die außerhalb des Erfassungsbereichs der Formeln **1** und **2** liegen, sind die Saphyrine [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; J. L. Sessler, M. J. Cyr, V. Lynch, *ibid.* 112 (1990) 2810], Pentaphyrine [H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 275], Corrole [A. W. Johnson in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 732; A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* 1965, 1620; A. R. Batterby, G. L. Hodgson, M. Ihara, E. McDonald, J. Saunders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 2923] und Texaphyrine [J. L. Sessler, M. R. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4394; J. L. Sessler, T. Murai, V. Lynch, M. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5586].
- [5] R. A. Berger, E. LeGoff, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4225; E. LeGoff, O. G. Weaver, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 710.
- [6] M. Gossmann, A. Vogt, B. Franck, *Liebigs Ann. Chem.* 1990, 163; siehe auch die Zuschriften von Franck et al. in diesem Heft: H. König, C. Eickmeier, M. Möller, U. Rodewald, B. Franck, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) Nr. 12; S. Beckmann, T. Wessel, B. Franck, W. Höhne, H. Borrmann, H.-G. von Schnering, *ibid.* (1990) 1439 bzw. 29 (1990) Nr. 12.
- [7] Zur Stereoisomerie bei den zum noch unbekannten *N,N'-Dihydro-[22]porphyrin(2.2.2.2)* analogen Furan- und Thiophen-Makrocyclen siehe: J. A. Elix, *Austr. J. Chem.* 22 (1969) 1951 bzw. A. Strand, B. Thulin, O. Wenerström, *Acta Chem. Scand. B* 31 (1977) 521.
- [8] G. Hohleinricher, Universität Köln, persönliche Mitteilung.
- [9] N. Jux, P. Koch, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) Nr. 12.
- [10] H. Scheer, J. J. Katz in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 413.
- [11] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* 9 (1980) 91.
- [12] J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* 25 (1971) 573; R. Gygax, J. Wirz, J. T. Sprague, N. L. Allinger, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 2522; J.-M. Gilles, J. F. M. Oth, F. Sondeheimer, E. P. Woo, *J. Chem. Soc. B* 1971, 2177.
- [13]  $C_{40}H_{50}N_4$ , Zers. ab 285°C, Kristalle aus Kohlenstoffdisulfid; triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ;  $a = 8.460(2)$ ,  $b = 9.352(2)$ ,  $c = 11.021(3)$  Å.

$\alpha = 96.27(2)$ ,  $\beta = 100.19(2)$ ,  $\gamma = 103.40(2)^\circ$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.182 \text{ g cm}^{-3}$ ; Intensitätsmessungen auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer [Raumtemperatur,  $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$  Å,  $\theta_{\text{Mo}}(\text{max.}) = 25^\circ$ ]; Verfeinerung (C.N anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1557 Reflexen mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ;  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.045$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54913, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [14] K. M. Smith in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 4*, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 377; J. W. Lauher, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5148.
- [15] F. R. Longo, E. J. Thorne, A. D. Adler, S. Dym, *J. Heterocycl. Chem.* 12 (1975) 1305; J. B. Paine III, W. B. Kirshner, D. W. Moskowitz, D. Dolphin, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3857.
- [16] Das bisher nicht bekannte Pyrrolderivat **9** wurde aus 2-(2-Cyan-2-ethoxycarbonylvinyl)-3,4-diethyl-5-iodpyrrol[9] durch Enthalogenierung mit Zink in Eisessig [gelbe Nadeln (Ethanol),  $F_p = 118^\circ\text{C}$ , 95%], Vilsmeier-Formylierung und Entfernung der Aldehydschutzgruppe erhalten [hellbraune Nadeln (Ethanol),  $F_p = 105\text{--}106^\circ\text{C}$ , 50%]. Die Erwartung, bei der reduktiven Carbonylkupplung von **9** und 2,5-Pyrroldicarbaldehyd auch die entsprechenden noch unbekannten 1,4;7,10;13,16-Trisimino[18]annulene vom Typ der Badgerschen überbrückten [18]Annulene [G. M. Badger, J. A. Elix, G. E. Lewis, *Austr. J. Chem.* 18 (1965) 70; *ibid.* 19 (1966) 1221] zu gewinnen, bestätigte sich bisher nicht.
- [17] Neuere Übersichten: J. E. McMurry, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1513; D. Leinoir, *Synthesis* 1989, 883.
- [18] Bislang als mikrokristallines, metallisch-glänzendes blaues Pulver erhalten;  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur):  $\delta = 11.67$  (H-5), 10.19 (H-3), 9.95 (H-12), 9.86 (H-11), 9.46 (H-8), 9.36 (H-2), 9.30 (H-9), 2.21 (NH), -7.13 (H-6). Die Kupplungen von **9** und 2,5-Pyrroldicarbaldehyd wurden von S. Böhm und W. Hennig durchgeführt.

## Isocorrole: Neuartige tetrapyrrolische Makrocyclen\*\*

Von Stefan Will, Afssaneh Rahbar, Hans Schmickler, Johann Lex und Emanuel Vogel\*

Professor Albert Eschenmoser zum 65. Geburtstag gewidmet

Das als aromatische Grundstruktur des Ringgerüsts von Vitamin  $B_{12}$ <sup>[1]</sup> aufzufassende Corrol **2**, dessen Erschließung man dem Arbeitskreis von A. W. Johnson<sup>[2]</sup> verdankt, leitet sich formal von Porphyrin **1** durch Kontraktion des  $C_{20}$ -Perimeters unter Ausschüttung eines *meso*-Kohlenstoffatoms ab. Ähnlich **1** weist **2** einen 18 $\pi$ -Elektronen-Hauptkonjugationsweg auf, doch unterscheidet es sich von diesem durch die Gegenwart dreier pyrrolartiger Stickstoffatome, die für die leichte Anionen-Bildung bei **2** verantwortlich gemacht wird. Corrole lassen in den Spektren enge Verwandtschaft zu den Porphyrinen erkennen, obwohl das Ringgerüst, vermutlich als Folge sterischer Wechselwirkungen der NH-Wasserstoffatome, von der Planarität merklich abweicht<sup>[3]</sup>. Die Chemie der in der Natur bisher nicht nachgewiesenen Corrole wird beherrscht durch ihre Fähigkeit, mit Metall-Ionen Komplexe (Metallocorrole) zu bilden<sup>[2, 4]</sup>.

Der Gedanke lag nahe, den Formalismus, der **1** und **2** strukturell miteinander verknüpft, auf das Porphyrin-Strukturisomer Porphyrcen **3**<sup>[5]</sup> zu übertragen. Unsere Aufmerksamkeit wurde hierdurch auf den noch unbekannten tetrapyrrolischen Makrocyclus **4** gelenkt, für den der Name Isocorrol vorgeschlagen wird. **4** ist bei planarer Konformation stärker gespannt als **2**, so daß nicht a priori feststeht, ob man es auch in diesem Falle mit einem aromatischen Ringsystem zu tun hat. Beim Ausbau der Chemie von 2,7,12,17-Tetrapropylporphycen **5**<sup>[6]</sup> entdeckten wir jetzt eine *Porph*-

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, S. Will, A. Rahbar, 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 gefördert.