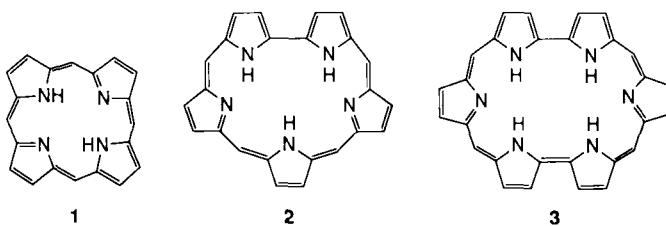


AgNO_3 -Lösung so zugetropft, daß sich das Oxidationspotential nicht ändert. Ausbeute: 97% AgO. Das Röntgenbeugungsdiagramm ist mit dem von 1. identisch [9].

Eingegangen am 11. März 1991 [Z 4488]

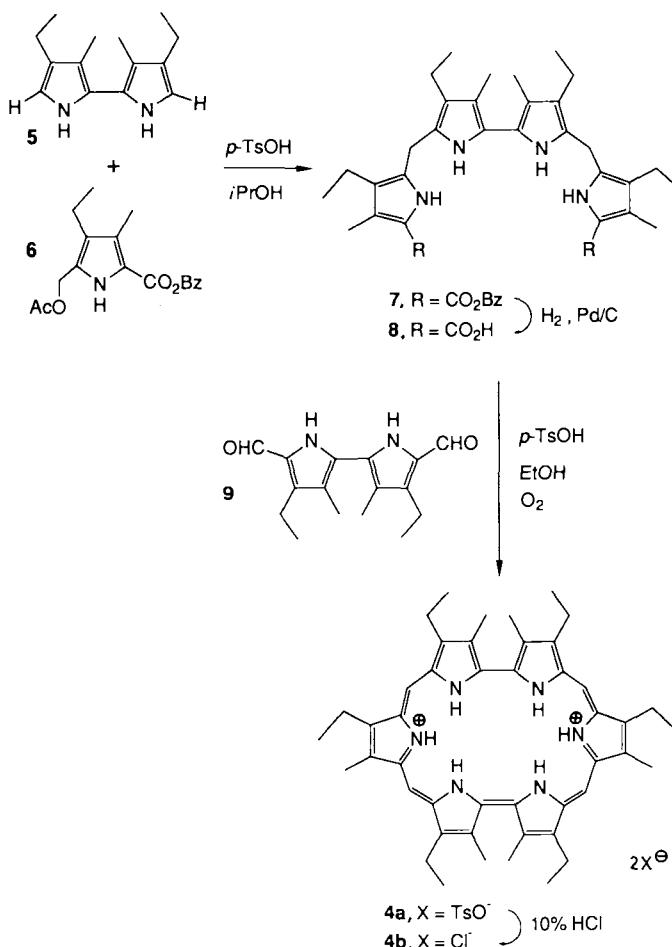
CAS-Registry-Nummern:
AgO, 1301-96-8; AgNO_3 , 7761-88-8.

- [1] Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 12, 1976, S. 101; Band 21, 1982, S. 340.
- [2] Varta-Batterie AG, DT 2430910 (1974); G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band III, Enke, Stuttgart 1978, S. 998.
- [3] Weitere Möglichkeiten der Synthese von AgO aus Silber(I)-Salzlösungen mit Kaliumpermanganat. Hypochlorit oder auf elektrochemischem Wege sind von geringer Bedeutung.
- [4] Vgl. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Silber B 1, Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 106.
- [5] Z. Halperin, H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 380.
- [6] Füllung der Präparate in einem 4 L-Sechshals-Rundkolben; pH-Messung: Ingold-pH-Meßkette (HA-265); Potentialmessung: mit Silberschwamm überzogener Silberstab, Referenzelektrode Ag/AgCl über Luggin-Kapillare. Computergesteuerte Zugabe der Lösungen mit elektrischen Membranpumpen (CFG), Computer Rockwell AIM65. Verwendete Lösungen (p.a.-Chemikalien): 2 M AgNO_3 , 4 M NaOH, 0.1 M NaSO_3 . Nach Beendigung der Füllung werden die Produkte alkali- und nitratfrei gewaschen, über eine Nutsche filtriert und im Rotationsverdampfer bei 1580 Pa und 70 °C getrocknet. Ausführliche Beschreibung siehe [9].
- [7] Bestimmung des AgO-Gehalts mit Iodid in essigsaurer Lösung; es wird I_2 frei, das mit Thiosulfat titriert wird (siehe auch [4]).
- [8] Die Röntgenpulverdiagramme wurden mit dem Diffraktometer STADI-P (Firma Stoe) mit $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung vermessen. Die erhaltenen θ -Werte und Intensitäten stimmen mit den Werten der ASTM-Kartei überein. Werte von AgO (Oxidation mit SO_3^{2-}): d [pm] (I/I_0 [%]): 279(100.0), 262(38.5), 241(75.1), 228(33.0), 174(7.7), 170(16.0), 167(8.7), 162(21.2), 148(9.0), 146(7.1), 145(10.6), 140(9.7).
- [9] Weitere Beispiele und Beschreibungen der elektrochemischen Messungen: S. Kielhorn, Dissertation, Universität Göttingen 1989.



roten Farbe des diprotonierten Derivates den Trivialnamen Rubyrrin (von Lateinisch rubeus = vom Brombeerstrauche) vor^[11].

Die Synthese des diprotonierten 4,8,13,18,23,27-Hexaethyl-3,9,14,17,22,28-hexamethylrubyrins **4** verläuft in zwei Stufen. Die erste besteht in der säurekatalysierten Kondensation des bis- α -unsubstituierten Bipyrrols **5**^[1c] und dem acetoxyaktivierten Pyrrol **6**^[12]. Die Reaktion wurde analog den Synthesen von symmetrischen Tripyrranen^[9] durchgeführt und ergab das Tetrapyrrollderivat **7** in etwa 66% Ausbeute. Debenzylierung führte zur Dicarbonsäure **8** in nahezu



Rubyrrin, ein neues, expandiertes Hexapyrrolporphyrin**

Von Jonathan L. Sessler*, Takashi Morishima und Vincent Lynch

Obwohl bereits eine Reihe von „expandierten Porphyrrinen“, makrocyclischen Analoga der Porphyrine (Prototyp: Porphin **1**) bekannt sind^[1–9], gibt es nur wenige Verbindungen mit mehr als vier Pyrrol-Bausteinen^[1–3]. Über diese wurde zum größten Teil nur in sehr knapper Form berichtet, und Informationen zur Struktur gibt es in der Reihe der Pyrrol-Makrocyclen^[3] nur für Derivate des Sapphyrins^[1c–1e]. Neue cyclische Oligopyrrolsysteme sind deshalb, und auch im Hinblick auf so grundlegende und in Wechselbeziehung stehende Fragen wie Ringgröße, Aromatizität und effektive Stabilität von Makrocyclen, von Interesse. Ferner können sie zur Entwicklung verbesserter Sensibilisatoren für photodynamische Anwendungen^[10] oder neuer Rezeptoren zur Komplexierung von Anionen^[1c, 1e] und Kationen dienen^[1, 3, 7, 8]. Wir berichten hier über Synthese und Struktur eines alkylsubstituierten Derivates einer neuen Klasse von Hexapyrrolporphyrinen **3** (in diprotonierter Form). Für die Stammverbindung **3**, des bisher größten expandierten Porphyrins, schlagen wir aufgrund der intensiv

* Prof. J. L. Sessler, T. Morishima, Dr. V. Lynch
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Texas
Austin, TX 78712 (USA)

** Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert (AI 28845). J. L. S. dankt außerdem der National Science Foundation für den Presidential-Young-Investigator-Preis (1986), der Alfred-P.-Sloan-Stiftung für ein Forschungsstipendium (1989–1991) und der Camille-und-Henry-Dreyfus-Stiftung für den Teacher-Scholar-Preis (1988–1992). T. M. dankt der Firma Mitsubishi Kasei für ein Auslandsstipendium (1989–1991).

quantitativer Ausbeute. Diese wurde direkt mit dem leicht zugänglichen^[1c] Diformylbipyrrrol **9** in einer säurekatalysierten oxidativen [4] + [2]-MacDonald-Kondensation^[13] umgesetzt. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung wird das diprotonierte Rubyrrinderivat **4a** in etwa 20% Ausbeute erhalten^[14]. Waschen des gereinigten Disulfonates oder der unzureinigen Reaktionsmischung mit 10proz. Salzsäure ergab das besser kristallisierende Dihydrochlorid **4b** in 63% (bezogen auf **4a**) bzw. 40% Ausbeute (bezogen auf **8**).

Rubyrin **3** und seine Derivate kann man formal als 26π -Elektronen-Annulene betrachten. Daher sollten die diprotonierten Salze **4a** und **4b** aromatisch sein. Die spektroskopischen Daten bestätigen diese Erwartung. So findet man zum Beispiel in den ^1H -NMR-Spektren tieffeldverschobene Signale für *meso*-Methinprotonen und hochfeldverschobene Signale für die NH-Protonen. Im Fall von **4b** wurden diese Signale bei $\delta = 11.58$ und 11.60 (Verhältnis 1:1) bzw. -4.97 und -5.30 (2:1) beobachtet (CDCl_3). Diese Werte ähneln

aufweisen, wie man es für ein expandiertes aromatisches Porphyrin erwartet. So ist die Soret-Bande von **4b** gegenüber der von $[\text{H}_2\text{-Sap}]^{2+}$ und $[\text{H}_2\text{-OEP}]^{2+}$ – dem diprotonierten 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin – bei gleichen Bedingungen um ca. 50 bzw. 100 nm verschoben (Abb. 1)^[15], die energetisch niedrigste Q-Bande um 180 bzw. 270 nm.

Weitere Klarheit über die aromatische Natur von Rubyrin wurde aus der Röntgenstrukturanalyse von **4b** gewonnen^[17]. Die Verbindung weist eine nahezu planare Konformation des Makrocyclus auf, die nur durch den Einfluß der Wasserstoffbrücken zu den Chlorid-Gegenionen etwas gewellt ist (Abb. 2); die maximale Abweichung der C- und N-Atome des Ringes aus der Ebene beträgt 0.509(4) Å. Eine

Tabelle 1. Daten zur Charakterisierung der neuen Verbindungen.

4a: Zers. bei ca. 220 °C; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.14$ (s, 2H; NH), -3.68 (s, 4H; NH), 1.50 (s, 6H; PhCH_3), 1.90 (d, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H; Phenyl-H), 2.30 (m, 18H; CH_2CH_3), 3.90 (s, 12H; CH₃), 4.10 (m, 8H; CH_2CH_3), 4.30 (s, 6H; CH₃), 4.70 (q, 4H; CH_2CH_3), 4.90 (d, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H; Phenyl-H), 11.18 (m, 4H; *meso*-H); HRMS (FAB): m/z 694.4707 ($M^{2-} \cdot 2\text{TsO}^-$), berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{N}_6$ 694.4723 (± 0.0016).

4b: Zers. bei ca. 230 °C; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.30$ (s, 2H; NH), -4.97 (s, 4H; NH), 2.09 (m, 12H; CH_2CH_3), 2.34 (t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6H; CH_2CH_3), 4.06 (s, 12H; CH₃), 4.40 (s, 6H; CH₃), 4.43 (m, 8H; CH_2CH_3), 4.82 (q, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H; CH_2CH_3), 11.58 (s, 2H; *meso*-H) 11.60 (s, 2H; *meso*-H); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.98, 15.73, 17.50, 17.99, 21.05, 21.29, 92.74, 92.88, 126.47, 127.30, 129.03, 129.65, 130.73, 136.38, 139.32, 143.31$; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 505$ (30200), 711 (11000), 791 (15500), 850 (38000); HRMS (FAB): m/z 694.4660 ($M^{2-} \cdot \text{Cl}_2$), berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{N}_6$ 694.4723 (± 0.0063).

7: Fp = 163–166 °C; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.83$ (t, 6H; CH_2CH_3), 1.10 (t, 6H; CH_2CH_3), 2.02 (s, 10H; CH₃ und CH_2CH_3), 2.12 (s, 6H; CH₃), 2.46 (m, 4H; CH_2CH_3), 3.70 (br. s, 6H; Pyrrol-CH₂ und CH_2Ph), 4.55 (br. s, 2H; CH_2Ph), 6.85 (m, 4H; aromatisch), 7.21 (m, 6H; aromatisch), 9.89 (br. s, 2H; NH), 10.98 (br. s, 2H; NH); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.20, 11.30, 15.21, 15.61, 16.86, 18.20, 22.34, 65.91, 113.97, 117.12, 120.76, 121.29, 123.36, 123.51, 126.53, 126.88, 127.64, 127.82, 133.90, 135.97, 164.48$; HRMS (CI): m/z 726.4142 (M^{2-}), berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_4$ 726.4145 (± 0.0003).

denen, die für das Dihydrochlorid von 3,8,12,13,17,22-Hexaethyl-2,7,18,23-tetramethylsapphyrin ($[\text{H}_2\text{-Sap}]^{2+}$) unter den gleichen Bedingungen gemessen wurden^[14]. Außerdem zeigen sowohl **4a** als auch **4b** Soret- und Q-Banden in ihren UV/VIS-Spektren, die eine beträchtliche Rotverschiebung

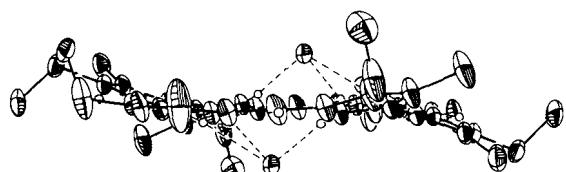
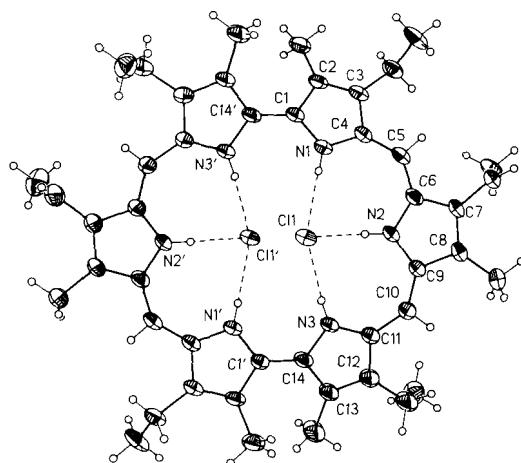


Abb. 2. Struktur von **4b** im Kristall. Atome teilweise numeriert. Wasserstoffbrücken zwischen den Chlorid-Ionen und dem Makrocyclus als gestrichelte Linien eingezeichnet. Oben: Ansicht senkrecht zur Ebene der Stickstoffatome. Unten: Seitenansicht; sie zeigt die nahezu planare Konformation des Makrocyclus. Das Molekül hat ein Inversionszentrum (Atome mit Hochstrich invertieren nach $-x_1 - y_1 - z$). Thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome in willkürlicher Größe. Die fehlgeordneten Atome und Chloroformmoleküle sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsängen (Å) und -winkel ($^\circ$): N1-C1 1.373(5), N1-C4 1.394(6), C1-C2 1.437(7), C2-C3 1.362(5), C3-C4 1.429(6), C4-C5 1.381(5), C5-C6 1.379(6), C6-C7 1.421(5), C7-C8 1.377(9), C8-C9 1.449(8), N2-C6 1.383(7), N2-C9 1.367(5), N1-N2 3.483(5), N1-N3 5.559(5), N1-N1' 6.352(7), N1-N2' 5.836(5), N1-N3' 3.078(5), N2-N2' 7.213(7), N3-N3' 6.354(7), N1-C11 3.265(4), N2-C11 3.158(4), N1-C4-C5 130.1(4), C3-C4-C5 123.4(4), C4-C5-C6 137.6(5), C5-C6-C7 122.9(5), C5-C6-C11 129.5(4).

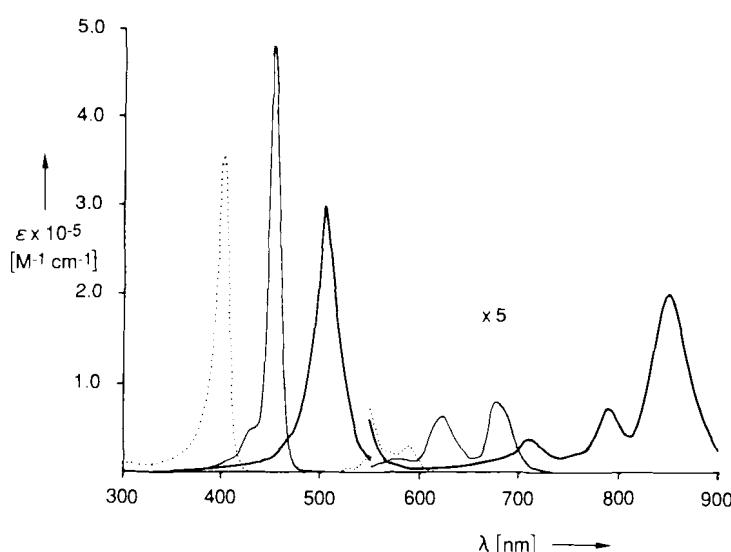


Abb. 1. UV/VIS-Spektren von **4b** (—), dem diprotonierten 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin (aufgenommen mit Trifluoressigsäure im Überschuß) (···) und dem diprotonierten 3,8,12,13,17,22-Hexaethyl-2,7,18,23-tetramethylsapphyrin (aufgenommen als Dihydrochlorid)^[15] (—) in CH_2Cl_2 .

ähnliche geringfügige Verzerrung weisen auch $[\text{H}_2\text{-OEP}]^{2+}$ ^[18a] und einige kürzlich untersuchte diprotonierte bisvinyllog expandierte Porphyrine^[5d, e] auf, was auf eine intakte Konjugation der Ring- π -Elektronen in **4b** hinweist.

Auch die mittleren C-C- und C-N-Bindungsängen innerhalb der 26π -Elektronen-Peripherie (1.394 bzw. 1.375 Å) stimmen nahezu mit denen des diprotonierten OEPs (1.390 bzw. 1.375 Å)^[18a] überein. Interessanterweise sind die Winkel zwischen den methinverbrückten Pyrrolen (137.0 und 137.6°) beträchtlich größer als in protonierten Porphyrinen (ca. 127°)^[18]. Das Porphyrin **4b** hat also einen weiter geöff-

neten Innenraum als es für zwei direkt verknüpfte „Dreiviertel-Porphyrine“ zu erwarten wäre. In struktureller Hinsicht zeigt **4b** alle zu erwartenden Eigenschaften eines aromatischen Systems.

Trotz der aromatischen Natur von **4b** blieben Versuche, die freie Base (analog zu **3**) oder Metallkomplexe zu erhalten, bisher ohne Erfolg^[19]. Das diprotonierte Rubyrinderivat wirkt, wie auch die diprotonierten Sapphyrinderivate^[1c, 1e] und andere kationische expandierte Porphyrine^[5, 6], als effektiver Anionenrezeptor. Vorläufige spektroskopische Untersuchungen zeigen z. B., daß sowohl Fluorid- als auch Phosphat-Ionen gebunden werden^[20]. Möglicherweise können protonierte Rubyrine zur molekularen Erkennung und zum Membrantransport von biologisch aktiven Substraten, z. B. Nucleotid-Analoga^[21], verwendet werden.

Experimentelles

7: **5** (3.72 g, 17.2 mmol), **6** (10.9 g, 34.5 mmol) und wasserfreier Isopropylalkohol (140 mL) werden unter Erwärmen (80°C) gelöst. Dann fügt man *p*-Toluolsulfinsäure-monohydrat (30 mg) hinzu und erhitzt die grüne Lösung 10 h unter Rückfluß unter Stickstoff. Anschließend läßt man die entstandene Suspension auf Raumtemperatur abkühlen. Nach 1 h bei 0°C wird das Produkt abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält **7** als feines, weißes Pulver (8.24 g, 66 % Ausbeute), welches durch Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ weiter gereinigt werden kann.

8: Der Dibenzylester **7** (0.24 g, 0.33 mmol) wird in wasserfreiem THF (100 mL) gelöst und über 10%-Pd-Aktivkohle (40 mg) bei 1 atm H_2 hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Produkt **8** wird durch Behandlung mit Hexan ausgefällt, der blaßblaue Niederschlag abfiltriert, im Vakuum getrocknet (0.16 g, 90 % Ausbeute) und direkt für die nächste Synthesestufe eingesetzt.

4a/4b: Die Verbindungen **9** (136 mg, 0.5 mmol) und **8** (273 mg, 0.5 mmol) werden unter Erwärmen in 1.0 L absolutem Ethanol gelöst. Nach Abkühlung der Lösung auf Raumtemperatur werden 2.0 g *p*-Toluolsulfinsäure-monohydrat dazugegeben, und anschließend wird unter Röhren 18 h Sauerstoff durchgeleitet. Nach Abdestillieren des Ethanols am Rotationsverdampfer wird der purpurfarbene Rückstand in CHCl_3 , aufgenommen und säulenchromatographisch (Merck-Typ 60, 230–400 mesh, Silicagel) mit CHCl_3 und $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (98/2) als Eluent gereinigt. Nach Einengen der dunkelroten Fraktion konnten 105 mg (20 %) **4a** erhalten werden (weitere Reinigung durch Umkristallisieren aus $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$). **4a** wurde in Dichlormethan gelöst und 2 h bei Raumtemperatur mit 10proz. Salzsäure gewaschen; **4b** konnte in 63 % Ausbeute gewonnen werden. Das gleiche Produkt entstand in ca. 40 % Ausbeute beim Erhitzen des rohen Kondensationsproduktes von **8** und **9** mit 10proz. Salzsäure und anschließender Aufarbeitung und Chromatographie. Geeignete Einkristalle von **4b** konnten durch langsames Verdunsten aus einer $\text{CHCl}_3/\text{Pentan-Lösung}$ erhalten werden.

Eingegangen am 8. März 1991 [Z 4486]

- [1] Sapphyrine und Smaragdyrine: a) M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1972, 2111–2116; b) V. J. Bauer, D. L. J. Clive, D. Dolphin, J. B. Paine, III, F. L. Harris, M. M. Kling, J. Loder, S.-W. C. Wang, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6429–6436; c) J. L. Sessler, M. J. Cyr, V. Lynch, E. McGhee, J. A. Ibers, *ibid.* 112 (1990) 2810–2813; d) A. K. Burrell, J. L. Sessler, M. J. Cyr, E. McGhee, J. A. Ibers, *Angew. Chem.* 103 (1991) 83–85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 91–93; e) J. L. Sessler, M. J. Cyr, A. K. Burrell, *Synlett* 1991 127–133.
- [2] Pentaphyrin und Hexaphyrin: a) H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 275; b) A. Gossauer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 92 (1983) 793–795.
- [3] Strukturell charakterisierte expandierte Phthalocyanine, die „Superphthalocyanine“, sind bekannt: V. W. Day, T. J. Marks, W. A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4519–4527.
- [4] Platyrine: a) R. A. Berger, E. LeGoff, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4225–4228; b) E. LeGoff, O. G. Weaver, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 710–711.
- [5] Vinylöge Porphyrine: a) M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1107–1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1100–1101; b) G. Knübel, B. Franck, *ibid.* 100 (1988) 1203–1211 bzw. 27 (1988) 1170–1172; c) M. Gosmann, A. Vogt, B. Franck, *Liebigs Ann. Chem.* 1990, 163–168; d) H. König, C. Eickmeier, M. Möller, U. Rodewald, B. Franck, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1437–1439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1393–1395; e) S. Beckmann, T. Wessel, B. Franck, W. Höhne, H. Borrman, H. G. von Schnerring, *ibid.* 102 (1990) 1439–1441 bzw. 29 (1990) 1395–1397.

- [6] Gestreckte Porphycene: a) N. Jux, P. Koch, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1429–1431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1385–1387; b) E. Vogel, N. Jux, E. Rodriguez-Val, J. Lex, H. Schmickler, *ibid.* 102 (1990) 1431–1434 bzw. 29 (1990) 1387–1390.
- [7] Texaphyrine: a) J. L. Sessler, T. Murai, V. Lynch, M. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5586–5588; b) J. L. Sessler, T. Murai, G. Hemmi, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3390–3393; c) B. G. Maiya, T. E. Mallouk, G. Hemmi, J. L. Sessler, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3738–3745.
- [8] Beispiele für nichtaromatische Pyrrole enthaltende Makrocyclen siehe: a) F. V. Acholla, K. B. Mertes, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3269–3270; b) F. V. Acholla, F. Takusagawa, K. B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6902–6908; c) H. Adams, N. A. Bailey, D. A. Fenton, S. Moss, C. O. Rodriguez de Barbarin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 693–699; d) D. E. Fenton, R. Moody, *ibid.* 1987, 219–220; e) K.-H. Schurnacher, B. L. Franck, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1292–1294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1243–1245. Siehe auch [5b] und [9].
- [9] J. L. Sessler, V. Lynch, M. R. Johnson, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4394–4397.
- [10] Zu Diskussionen siehe: J. L. Sessler, M. Cyr, B. G. Maiya, M. L. Judy, J. T. Newman, H. Skiles, R. Boriack, J. L. Matthews, T. C. Chanh, *Proc. SPIE Int. Opt. Eng.* 1203 (*Photodynamic Therapy: Mechanisms II*) (1990) 233–245, zit. Lit. Siehe auch [Se].
- [11] Systematischer Name von **3**: 29,30,31,32,33,34-Hexazaheptacyclo-[24.2.1.1^{2,5}.1^{7,10}.1^{12,15}.1^{16,19}.1^{21,24}]tetraconta-1,3,5,7(31),8,10,12,14,16,18,20,22,24(34),25,27-pentadecaen.
- [12] A. W. Johnson, I. T. Kay, E. Markham, P. Price, K. B. Shaw, *J. Chem. Soc.* 1959, 3416–3424.
- [13] G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4384–4389.
- [14] Außer **4a** wurden noch andere makrocyclische Produkte der [4] + [2]-Kondensation in geringen Ausbeuten isoliert, darunter 3,7,12,18,22-Pentaethyl-2,8,13,17,23-pentamethylsapphyrin und eine partielle reduzierte, rubyrinartige Verbindung: 4,8,13,18,23,27-Hexaethyl-3,9,14,17,22,28-hexamethyl-29,30,31,32,33,34-hexazaheptacyclo[24.2.1.1^{2,5}.1^{7,10}.1^{12,15}.1^{16,19}.1^{21,24}]tetraconta-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25,27-tetradecaen. Infolge ihrer leuchtend violetten Farbe schlagen wir den Trivialnamen Iodyrin vor. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.98$ (m, 9 H; CH_2CH_3), 1.09 (m, 9 H; CH_2CH_3), 2.06 (m, 18 H; CH_3), 2.37 (m, 6 H; CH_2CH_3), 2.57 (m, 6 H; CH_2CH_3), 6.78 (m, 4 H; „meso“-H), 11.85 (s, 1 H; NH), 12.32 (s, 1 H; NH), 12.51 (s, 1 H; NH), 12.60 (s, 1 H; NH), 12.62 (s, 1 H; NH), 12.74 (s, 1 H; NH); MS (FAB): m/z 696 (M^+ + 1, 4 %), 695 (M^+ , 5), 307 (22), 154 (100); UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 538 \text{ nm}$.
- [15] Das Sapphyrin-dihydrochlorid wurde verwendet, um einen direkten Vergleich mit dem Rubyrinsystem **4b** zu ermöglichen. Wenn man Trifluoresigsäure im Überschuß einsetzt, erhöht sich die Intensität der Soret-Bande des Sapphyrins um ca. 15 %. Die Soret-Bande von **4b** verändert sich nicht, was darauf schließen läßt, daß entweder die Umwandlung der diprotonierten Form im ersten Fall nicht vollständig ist oder daß das Spektrum von $[\text{H}_2\text{Sap}]^{2+}$ stark von Anionen abhängig ist. Auf der Basis unabhängiger Versuche [1e, 16] bevorzugen wir die zweite Erklärung.
- [16] B. G. Maiya, M. Cyr, A. Harriman, J. L. Sessler, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 3597–3601.
- [17] **4b**: $[\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{H}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$, triklin, Raumgruppe P-1 (Nr. 2), $Z = 1$, $a = 10.196(8)$, $b = 11.141(8)$, $c = 13.476(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 67.18(5)$, $\beta = 72.97(6)$, $\gamma = 68.56(6)$, $V = 1293(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{obs}} = 1.29 \text{ g cm}^{-3}$ (173 K) $F(000) = 526$. Datensammlung bei 173 K, Nicolet-R3-Diffraktometer, Graphitmonochromator Mo_{Ka} ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), ω -Scan, $2\theta = 50^\circ$, 4573 unabhängige Reflexe, davon 2871 mit $F_0^2 > 3\sigma(F_0^2)$. Lösung durch direkte Methoden. Verfeinerung: Vollmatrix, Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXTL-Plus, Nicolet XRD, Madison, WI, USA) mit anisotropen thermischen Parametern für Nichtwasserstoffatome. Wasserstoffatome an C18, C19, C19A, C20, C21, C22, C22A und C23 idealisiert (C-H 0.96 \AA), alle anderen berechnet (AF), isotrope Verfeinerung. Inversionszentrum bei 0.1/2,1/2 resultiert aus Fehlordnung der Ethyl- und Methylgruppen des Pyrrolringes von N2. Cl^- -Ionen sind über Wasserstoffbrücken an Wasserstoffatome des Pyrrols und an das Chloroform gebunden. $R = 0.0529$, $R_w = 0.0678$, $GOF = 2.284$ für 361 Parameter. Minimale und maximale Peaks –0.30 bzw. 0.38 $e^{-} \text{ \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB-Cambridge CB21 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [18] a) E. Cetinkaya, A. W. Johnson, M. F. Lappert, G. M. MacLaughlin, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1236–1243; b) A. Stone, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 2735–2748.
- [19] Inzwischen gelang uns die Darstellung eines Analogons von **4b** aus **8** und 5,5'-Diformyl-4,4'-dipropyl-2,2'-bipyrrrol. Dieses System ($\lambda_{\max} (\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 501, 692, 771, 817 \text{ nm}$) ist als freie Base stabil. Es hat eine größere Rotationsfreiheit um eine der Bipyrrrolbindungen und kann so eine flachere Anordnung annehmen. Die freie Base ist in CH_2Cl_2 -Lösung rubinrot ($\lambda_{\max} (\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 513, 711, 789, 844 \text{ nm}$).
- [20] Wir danken Dr. A. K. Burrell für die Hilfe bei der Durchführung dieser Experimente.
- [21] Diskussionen zu alternativen Lösungen dieser Probleme siehe: H. Furuta, D. Magda, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 978–985, zit. Lit.