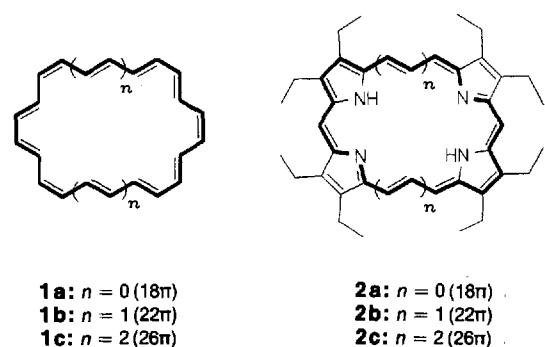


## Porphyrine mit aromatischem 26 $\pi$ -Elektronensystem \*\*

Von Thomas Wessel, Burchard Franck\*, Manfred Möller\*,  
Ute Rodewald und Mechthild Läge

*In memoriam Franz Sondheimer*

Mit der Synthese des aromatischen [18]Annulens **1a**, des hexavyinylogen Benzols, gelang Sondheimer<sup>[1]</sup> ein wegweisender experimenteller Beweis für die weitreichende Gültigkeit der  $(4n + 2)$ -Regel für aromatische  $\pi$ -Elektronensysteme<sup>[2]</sup>. In Einklang mit HMO-Berechnungen<sup>[3]</sup> wurde weiterhin gefunden, daß sich auch das [22]Annulen **1b** bei tiefen Temperaturen noch aromatisch verhält, während die Resonanzstabilisierung beim [26]Annulen **1c** nicht mehr ausreicht<sup>[4]</sup>, um das Molekül in einer planaren Konformation mit aromatischen Eigenschaften zu stabilisieren.

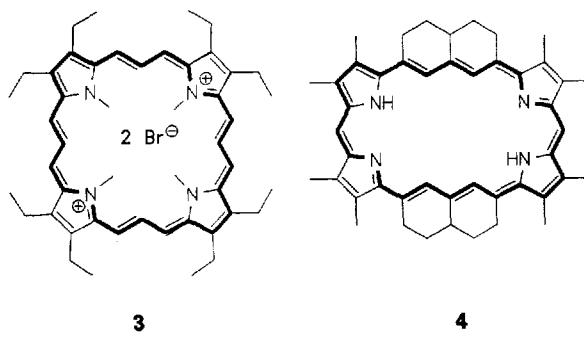


Wir berichten nun über die Synthese von [26]Porphyrin **2c**, dessen Struktur im Kristall, Diatropizität sowie erste Untersuchungen zur elektrophilen Substitution; damit ist für dieses cyclisch konjugierte System mit 26  $\pi$ -Elektronen der vollständige Aromatizitätsnachweis erbracht. Im Zusammenhang damit wurden ferner phenyl- und alkylsubstituierte [26]Porphyrine **8a** bzw. **8b** sowie ein [26]Azaporphyrin **9** synthetisiert.

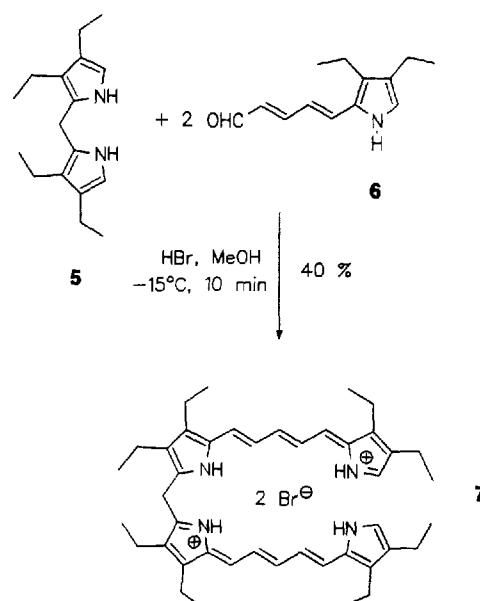
Kürzlich hatten wir die Synthese von stabilen, aromatischen [22]Porphyrinen, z.B. **2b**, mit  $22\pi$ -Elektronenperimetern beschrieben<sup>[5, 6]</sup>; **2b** ist ebenso wie das einfache Porphyrin **2a** ein Bisazaannulen. In diesen Verbindungen stabilisieren die eckständigen Pyrrolkerne die planare Konformation, ohne die annulenoide Konjugation durch Bildung eigener  $\pi$ -Elektronensextekte zu beeinträchtigen. Ähnlich wie sich das von Hans Fischer et al. hergestellte Octaethyl-[18]porphyrin **2a**<sup>[7]</sup> zum meistverwendeten Porphyrin entwickelte, könnten sich auch für die Bis- und Tetravinylogenen **2b** bzw. **2c** vielseitige Anwendungen ergeben<sup>[8]</sup>.

Einen Beitrag zur Klärung der Frage, ob mit dem [26]Annulen **1c** allgemein oder nur für cyclisch konjugierte Systeme vom Annulen-Typ die Gültigkeit der  $(4n + 2)$ -Regel überschritten ist, lieferte bereits unsere Synthese des [26]Porphyrins **3**<sup>[11]</sup>. Dieses erwies sich ebenso wie das nahezu gleichzeitig von LeGoff et al. beschriebene **4**<sup>[12]</sup> durch signifikante diamagnetische Ringstromeffekte im  $^1\text{H-NMR}$ -

Spektrum als aromatisch. Außerdem wurden diatrop 26 $\pi$ -Elektronensysteme beschrieben, in denen der Annulenperimeter durch sechs Pyrrolkerne<sup>[13, 14]</sup> oder durch Allen- und Ethingruppen (Dehydroannulene)<sup>[15]</sup> planar stabilisiert ist. Eine Kristallstrukturbestimmung gelang in einem Fall für ein corrinoides Hexapyrrol<sup>[14]</sup>.



Für das Octaethyl[26]porphyrin **2c** wurde in Analogie zur Synthese der  $22\pi$ -Verbindung **2b**<sup>[6]</sup> ein Aufbau auf dem „Biladien-Syntheseweg“ in Betracht gezogen, weil dieser zugleich Möglichkeiten für die Herstellung *meso*-substituierter Derivate und eines 14-Aza[26]porphyrins einschloß (Schema 1). Es erschien jedoch fraglich, ob das erforderliche, noch unbekannte offenkettige Tetrapyrrol **7** mit zwei heptavinylogen Amidinsystemen genügend stabil ist. Für die Kondensation von **7** war weiterhin Voraussetzung, daß es, obwohl im sauren Kondensationsmedium als Dikation vorliegend, die Haarnadelkonformation einnehmen kann.



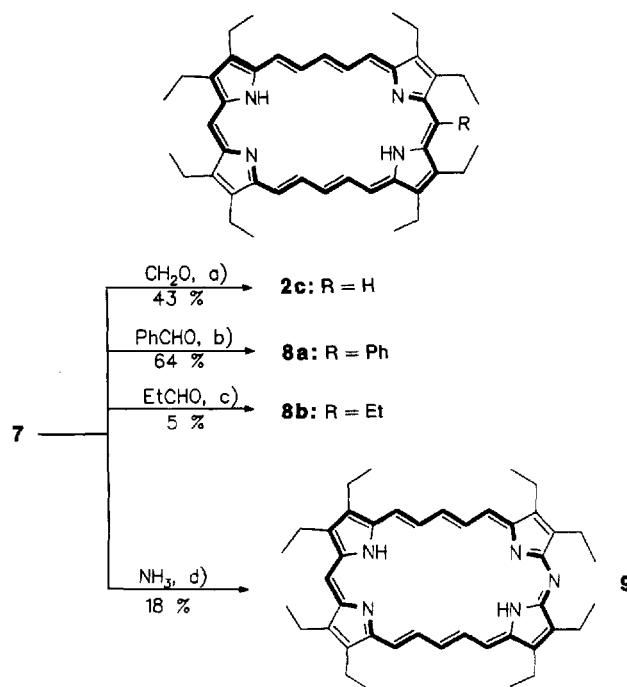
Schema 1. Synthese des tetravinylogen Biladiens 7.

Nach intensiver Prüfung alternativer Aufbauwege für 7 gelang dessen Synthese in 40% Ausbeute durch Kondensation von Dipyrromethan **5**<sup>[16]</sup> mit dem bisvinylogen Pyrrolaldehyd **6**<sup>[17]</sup>. Für die Synthese von **6** bewährte sich die bisvinylogie Vilsmeier-Formylierung<sup>[17]</sup> von 3,4-Diethylpyrrol mit Dimethylaminopentadienal. Säurekatalysierte Kondensation des offenkettigen Tetrapyrrols **7** mit Formaldehyd/HBr und in-situ-Dehydrierung des intermediär gebildeten Hydrophosphyrinoids mit DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon) ergab das in Lösung rotviolette

[\*] Prof. Dr. B. Franck, Dr. T. Wessel  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléansring 23, D-48149 Münster  
Telefax: Int. +251/839-772

Dr. M. Möller, Dipl.-Ing. U. Rodewald, M. Läge  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

[\*\*] Neuartige Porphyrinoide, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG (Ludwigshafen) gefördert. 11. Mitteilung: [5].



Schema 2. Synthese von Octaethyl[26]porphyrin **2c**, seinen 14-Phenyl- und 14-Ethyl-derivaten **8a** bzw. **8b** sowie seinem 14-Azaderivat **9**. Reaktionsbedingungen: a) Wäßriges  $\text{CH}_2\text{O}$ , MeOH, HBr, 20 min Rückflußkochen, dann DDQ/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C, 1.5 h; b)  $\text{PhCHO}$ , MeOH, HBr, 20 °C, 48 h (ohne DDQ); c)  $\text{EtCHO}$ , MeOH, HBr, 20 °C, 48 h (ohne DDQ); d)  $\text{NH}_3$ , MeOH, 10 min bei 20 °C, dann DDQ 1 h bei 20 °C.

Tabelle 1. Analytische Daten von **2c**, **8a**, **8b**, **9** und **7** (ohne  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ -Gruppen; die neuen Verbindungen sind durch Elementaranalysen und Spektren vollständig charakterisiert).

**2c:**  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}/[\text{D}_1]\text{TFA}$ , TMS):  $\delta = -9.79$  (t,  $J = 13.8$  Hz, 4H,  $\text{CHCH/CHCH/CH}$ ),  $-5.77$  (br. s, NH),  $12.26$  (s, 2H, Monomethin-Brücken-CH),  $13.51$  (d,  $J = 13.8$  Hz, 4H,  $\text{CHCHCHCH/CH}$ ),  $14.35$  (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{CHCHCH/CHCH}$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2980, 2920, 2910$  (CH),  $1590$  (konj. C = C); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\lg \epsilon) = 507$  (5.44),  $528$  (5.23),  $553$  (4.93),  $663$  (4.39); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 1\%$  TFA):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\lg \epsilon) = 512$  (5.84),  $694$  (4.61); hochauflösendes MS:  $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_4$ : ber. 638.4348, gef. 638.4362; korrekte C,H,N-Analyse.

**8a:**  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}/[\text{D}_1]\text{TFA}$ , TMS):  $\delta = -7.95$  (m, 4H,  $\text{CHCHCHCH/CH}$ ),  $-4.27$  (br. s, NH),  $-3.03$  (br. s, NH),  $8.17$  (m, 3H, *m*- und *p*-Ph-H),  $8.89$  (d,  $J = 7.1$  Hz, 2H, *o*-Ph-H),  $11.39$  (s, 1H, Monomethinbrücken-CH),  $12.68$ ,  $12.73$  (2d,  $J = 15.2$  Hz, je 2H,  $\text{CHCHCHCH/CH}$ ),  $13.60$  (t,  $J = 12.9$  Hz, 2H,  $\text{CHCHCH/CHCH}$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3020$  (=CH),  $2960$ ,  $2920$ ,  $2870$  (CH),  $1600$  (konj. C = C),  $760$ ,  $700$  (monosubst. Arenen); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\lg \epsilon) = 512$  (5.56),  $544$  (5.02),  $673$  (4.44); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 1\%$  TFA):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\lg \epsilon) = 525$  (5.69),  $7.11$  (4.52); hochauflösendes MS:  $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{N}_4$ : ber. 714.4661, gef. 714.4678; korrekte C,H,N-Analyse.

**8b:**  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}/[\text{D}_1]\text{TFA}$ , TMS):  $\delta = -7.42$  (t,  $J = 13.4$  Hz, 4H,  $\text{CHCHCHCH/CH}$ ),  $-3.92$  (br. s, NH),  $-2.97$  (br. s, NH),  $11.08$  (s, 1H, Monomethinbrücken-CH),  $12.39$ ,  $12.43$  (2d,  $J = 13.0$  Hz, je 2H,  $\text{CHCHCHCH/CH}$ ),  $13.28$  (t,  $J = 12.8$  Hz, 2H,  $\text{CHCHCH/CHCH}$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3015$  (=CH),  $2975$ ,  $2916$ ,  $2890$  (CH); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\lg \epsilon) = 512$  (5.59),  $546$  (5.20),  $673$  (4.53); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 1\%$  TFA):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\lg \epsilon) = 520$  (5.81),  $545$  (5.35),  $710$  (4.56); hochauflösendes MS  $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_4$ : ber. 666.4661, gef. 666.4645.

**9:**  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , TMS):  $\delta = -4.47$  (m, 4H,  $\text{CHCHCHCH/CH}$ ),  $11.26$  (s, 1H, Monomethinbrücken-CH),  $11.77$ ,  $12.03$  (2d,  $J = 12.5$  Hz, 4H,  $\text{CHCHCHCH/CH}$ ),  $12.53$  (t,  $J = 12.7$  Hz, 2H,  $\text{CHCHCHCH/CH}$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3410$  (NH),  $2960$ ,  $2920$ ,  $2860$  (CH); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\lg \epsilon) = 490$  (5.23),  $649$  (4.45),  $697$  (4.18); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 1\%$  TFA):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\lg \epsilon) = 503$  (5.56),  $681$  (4.51),  $735$  (4.44); hochauflösendes MS  $\text{C}_{43}\text{H}_{53}\text{N}_5$ : ber. 639.4300, gef. 639.4295; korrekte C,H,N-Analyse.

**7:**  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , TMS):  $\delta = 5.56$ ,  $5.61$  (2 br. s, 2H, Brücken-CH<sub>2</sub>),  $6.75$ – $7.27$  (m, 12H,  $\text{CH}=\text{CH-CH}=\text{CH-CH}$  und Pyrrol- $\alpha$ -H),  $11.06$ ,  $11.18$  (2 br. s, je 2H, NH); IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2980$ ,  $2910$ ,  $2860$  (CH),  $1570$  (konj. C = C); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\lg \epsilon) = 785$  (4.34),  $621$  (5.54),  $410$  (4.24); FD-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 8kV, 8–15 mA):  $m/z$  629 ( $M^+ - 2\text{Br} - \text{H}$ , 100%),  $628$  ( $M^+ - 2\text{HBr}$ , 78%);  $\text{C}_{43}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{N}_4$ ; korrekte C,H,N,Br-Analyse.

[26]Porphyrin **2c** in 43% Ausbeute (Schema 2). Analog konnten durch Cyclisierung von 7 mit Benzaldehyd oder Propionaldehyd das 14-Phenyl- **8a** bzw. das 14-Ethylderivat **8b** hergestellt werden. Durch Umsetzung mit Ammoniak und nachfolgende Dehydrierung ließ sich 7 in das 14-Aza[26]porphyrin **9** überführen. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Mit seinen Ethylseitenketten bot **2c** erfahrungsgemäß<sup>[16]</sup> gute Voraussetzungen zur Gewinnung geeigneter Einkristalle für eine Kristallstrukturbestimmung (Abb. 1). Kristallisation aus Dichlormethan/Trifluoressigsäure (20:1) ergab das Bistrifluoracetat von **2c** als grüne, metallisch glänzende Quader. Deren Vermessung, die zur konformativen Fixierung des [26]Porphyrin-Dikations bei 170 K durchgeführt werden mußte, brachte ein ungewöhnliches Ergebnis<sup>[1,8]</sup>. So enthält die Elementarzelle zwei unterschiedliche Konformere von **2c**<sup>2+</sup> im Verhältnis 2:1. Zwei Moleküle liegen – hinsichtlich der Anordnung ihrer Ethylgruppen zur Ringebene – in einer *all-trans*-Konformation mit Pseudo- $C_2$ -Symmetrie vor. In ihr sind die Ethylseitenketten der beiden Dipyrromethaneinheiten voneinander abgewandt (Abb. 1 a). Das dritte Mo-

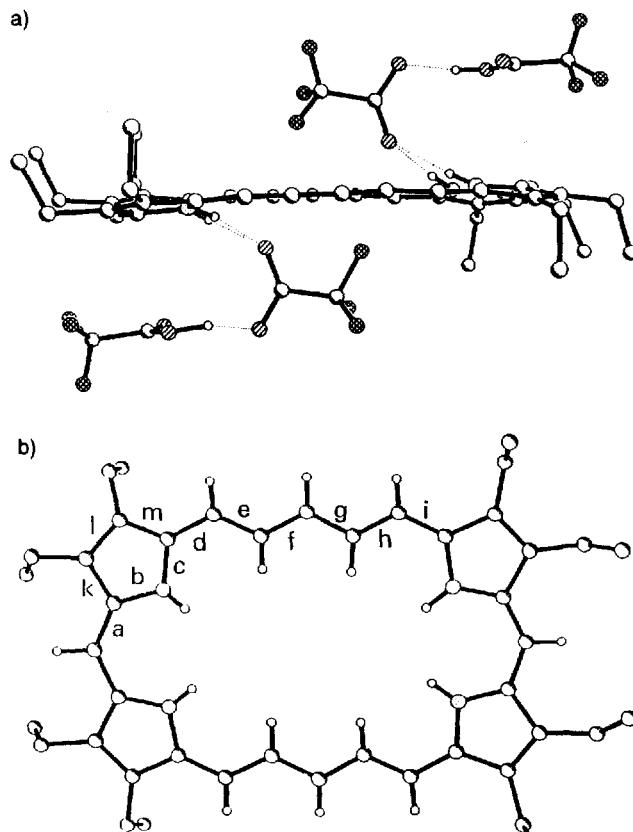
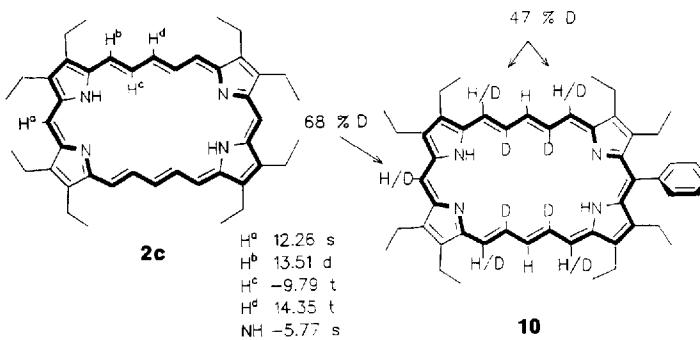


Abb. 1. Struktur von **2c**<sup>2+</sup>-Bistrifluoracetat im Kristall. a) Seitenansicht der *all-trans*-Konformation; b) Blickrichtung senkrecht zur Arenebene der *all-trans*-Konformation. Einige charakteristische Abstände [pm]: a = 139.1, b = 137.1, c = 137.3, d = 139.6, e = 138.1, f = 138.8, g = 139.2, h = 138.1, i = 139.1, k = 143.9, l = 137.5, m = 142.9.

lekül weist eine *cis-trans*-Konformation auf und ist zentrosymmetrisch. Die Ringsysteme der *all-trans*- und der *cis-trans*-Konformationen sind nahezu planar mit vergleichsweise<sup>[14]</sup> sehr geringen maximalen Abweichungen von der mittleren Ebene um 19.8 bzw. 18.0 pm. Die Bindungslängen im konjugierten Perimeter (Abb. 1b), d.h. in den  $\text{C}_1$ - und  $\text{C}_5$ -Brücken sowie in den Pyrrol-Teilbereichen, sind ausgeglichen (137.1–139.6 pm) und in guter Übereinstimmung mit denjenigen von **2a**<sup>2+</sup><sup>[19]</sup>. Hierach erfüllt das

[26]Porphyrin **2c** hinsichtlich Planarität und Bindungslängengenausgleich die strukturellen Kriterien eines aromatischen Systems.

Erwartungsgemäß zeigt **2c** als Aren im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum signifikante diatropie Ringstromeffekte (Tabelle 2, Schema 3). Die maximale Differenz zwischen den  $\delta$ -Werten der innen- und außenständigen Protonen  $\Delta\delta = 24.1$  entspricht etwa den entsprechenden Werten der [26]Porphyrine **3** (25.31) und **4** (25.95). Die *meso*-substituierten Derivate lassen von **8a** über **8b** bis zum Azaderivat **9** eine Abnahme der Diatropizität erkennen, die etwa im Bereich der des [22]Porphyrins **2b** liegt.



Schema 3. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von Octaethyl[26]porphyrin **2c** und elektrophile Deuterierung von 14-Phenyloctaethyl[26]porphyrin **9**.

Tabelle 2. Maximale Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\delta$  zwischen Innen- und Außenprotonen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der neuen Octaethyl[26]porphyrine(5.1.5.1) [20] (**2c**, **8a**, **8b**, **2b** in  $[D_6]DMSO/[D_2]TFA$ , **9** in  $[D_2]TFA$ ); sowie deren intensivste (Soret-Bande) und längstwellige UV/VIS-Banden in  $CH_2Cl_2/TFA$ .

Verbindung [20]	$\Delta\delta$	$\lambda_{\max}$ [nm] ( $\lg \epsilon$ )
[26]Porphyrin(5.1.5.1) <b>2c</b>	24.1	512 (5.84) 694 (4.61)
14-Phenyl[26]porphyrin(5.1.5.1) <b>8a</b>	21.6	525 (5.69) 711 (4.52)
14-Ethyl[26]porphyrin(5.1.5.1) <b>8b</b>	20.7	520 (5.81) 710 (4.56)
14-Aza[26]porphyrin(5.1.5.1) <b>9</b>	18.9	503 (4.51) 735 (4.44)
[22]Porphyrin(3.1.3.1) <b>2b</b>	22.3	460 (6.05) 691 (3.90)

Die UV/VIS-Absorptionsspektren der unter Zusatz von Trifluoressigsäure gemessenen bisprotonierten Formen der neuen [26]Porphyrine (Tabellen 1 und 2) sind einander sehr ähnlich. Sie weisen gegenüber **2b** im Bereich ihrer intensivsten Soret-Banden eine bathochrome Verschiebung um 40–60 nm auf.

Mit dem im Vergleich zu **2c** etwas stabileren 14-Phenyl[26]porphyrin **8a** wurde eine elektrophile Deuterierung in  $D_2SO_4$  durchgeführt (Schema 3). Für das Deuterierungsprodukt **10** ergab die NMR-spektroskopische und massenspektroskopische Auswertung vollständigen Austausch der inneren und partiellen Austausch der äußeren Brückenprotonen bei einem massenspektrometrisch bestimmten Gesamtdeuterierungssgrad von etwa 70 %. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit der Aromatizität von **8a**. Bemerkenswert ist der Unterschied zur Deuterierung von [22]Porphyrin **2b**, bei dem ausschließlich Substitution der äußeren Protonen erfolgte<sup>[6]</sup>. Eine Erklärung, über die im Zusammenhang mit weiteren Deuterierungen vinylogen Porphyrine berichtet werden wird, ergibt sich aus der Ringgröße des Porphyrinoids und dem induktiven Effekt des Phenylsubstituenten<sup>[21]</sup>.

Eingegangen am 23. Februar 1993 [Z 5884]

[1] F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 81–91.

[2] D. Lloyd, *The Chemistry of Conjugated Cyclic Compounds*, Wiley, New York, 1989.

- [3] M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 685–692.
- [4] R. M. McQuilkin, B. W. Metcalf, F. Sondheimer, *Chem. Commun.* **1971**, 338–339.
- [5] S. Beckmann, T. Wessel, B. Franck, W. Höhne, H. Borrman, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1439–1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1395–1397.
- [6] H. König, C. Eickmeier, M. Möller, U. Rodewald, B. Franck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1437–1439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1393–1394.
- [7] H. Fischer, R. Bäumler, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *468*, 58–98.
- [8] Dies gilt in besonderem Maße für die Anwendung von Porphyrinen als Photosensibilisatoren für die photodynamische Tumorthерапie (PDT)<sup>[9]</sup> und Zerstörung von Viren in Blutkonserven<sup>[10]</sup>. Infolge ihrer längerwelligen VIS-Absorption ermöglichen die vinylogen Porphyrine den Einsatz von Licht, das nicht vom Blutfarbstoff absorbiert wird. Auch bilden sie keine Komplexe mit Eisen und anderen Übergangsmetallen, wodurch sie im Organismus als Photosensibilisatoren deaktiviert würden.
- [9] T. J. Dougherty, *Adv. Photochem.* **1992**, *17*, 275–311; *Photochem. Photobiol.* **1987**, *45*, 879–889.
- [10] J. T. Matthews, J. T. Newman, F. Sogardes-Bernal, M. M. Judy, H. Skiles, J. R. E. Leveson, A. J. Marengo-Rowe, T. C. Chan, *Transfusion (Philadelphia)* **1988**, *28*, 81–83.
- [11] M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1107–1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1100–1101.
- [12] E. LeGoff, O. G. Weaver, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 711–712.
- [13] H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 275; A. Gossauer, *Chimia* **1983**, *37*, 341–342.
- [14] J. L. Sessler, T. Morishima, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1018–1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 977–980.
- [15] M. Nakagawa, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *44*, 885–924.
- [16] A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1620–1629; H. Ogoshi, H. Sugimoto, T. Nishiguchi, T. Watanabe, Y. Matsuda, Z. Yoshida, *Chem. Lett.* **1978**, 29–32.
- [17] G. Knübel, B. Franck, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1203–1204, 1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1170–1172.
- [18] Zur Bestimmung der Struktur von Octaethyl[26]porphyrin-bis(trifluoracetat) **2c** wurden von einem tiefgrünen, metallisch glänzenden Quader ( $0.25 \times 0.45 \times 0.88$  mm) mit einem Diffraktometer Siemens R3m/V.0 bei 170 K ( $Mo_K\alpha$ -Strahlung) 14907 Reflexe vermessen. Kristalldaten: Raumgruppe *P1*,  $a = 1117.3(2)$ ,  $b = 1851.7(3)$ ,  $c = 20.027(3)$  pm,  $\alpha = 89.87(1)$ ,  $\beta = 75.80(1)$ ,  $\gamma = 83.28(1)$ °,  $Z = 2$ . Konventioneller Restwert  $R = 0.0697$  (1020 Variable, 8505  $F_0$ -Werte),  $R_w = 0.0663$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57264, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] E. Cetinkaya, A. W. Johnson, M. F. Lappert, G. M. MacLaughlin, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1236–1243.
- [20] Zur Nomenklatur der vinylogen Porphyrine: Nach unserem, Nomenklaturvorschlag<sup>[11]</sup> steht die C-Atomzahl der *meso*-Brücken eingeklammert hinter dem Namen des Porphyrins. Bei vinylogen Porphyrinen unterschiedlicher Brückenlänge wird die C-Atomzahl der *meso*-Brücken beginnend am  $\alpha$ -Pyrrolkern (oben links) umlaufend im Uhrzeigersinn angegeben. Somit hat das Ringsystem von **2c** die Bezeichnung „[26]Porphyrin(5.1.5.1)“.
- [21] C. Eickmeier, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1993.

## Diamino- und Tetraaminoderivate von Buckminsterfulleren $C_{60}$

Von Klaus-Dieter Kampe\*, Norbert Egger und Martin Vogel

Die Addition von Aminen zählt mit zu den am frühesten untersuchten Reaktionen von Buckminsterfulleren  $C_{60}$ <sup>[1]</sup>. Dabei wurden die Amine stets in sehr großem Überschuss eingesetzt, was zu komplexen Gemischen von Additionsprodukten führte<sup>[11]</sup>, die nicht aufgetrennt werden konnten. Wir berichten hier über die einfache Herstellung definierter Additionsprodukte von sekundären Diaminen mit  $C_{60}$  (Schema 1).

[\*] Dr. K.-D. Kampe  
Hoechst AG, Hauptlaboratorium  
Postfach 80 03 20, D-6592 Frankfurt am Main  
Telefax: Int. + 69/30 36 65-66  
Dr. N. Egger, Dr. M. Vogel  
Analytisches Laboratorium der Hoechst AG