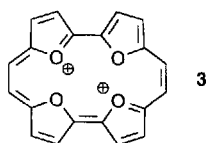
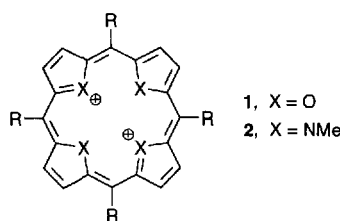


Tetraoxa[22]porphyrin(2.2.2.2)-Dikation und Tetraoxa[24]porphyrinogen(2.2.2.2)

Gottfried Märkl*, Heinrich Sauer, Peter Kreitmeier, Thomas Burgemeister, Fritz Kastner, Georg Adolin, Heinrich Nöth und Kurt Polborn

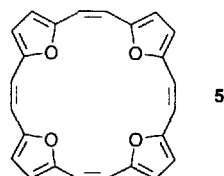
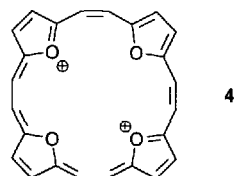
Professor Hans Bock gewidmet

Neben den Porphyrin-Homologen ([22]Porphyrin(2.2.2.2)^[1], [26]Porphyrin(3.3.3.3)^[2] und den Porphyrin-Analoga ([18]Porphyrin(2.0.2.0)^[3], [22]Porphyrin(1.3.1.3)^[4]) gehören die von E. Vogel et al. erschlossenen dikationischen [18]Porphyrinoide-(1.1.1.1) **1** zu den faszinierendsten neuen Entwicklungen in der Porphyrinchemie der letzten Jahre. Formal analog zu den *N,N',N'',N'''*-Tetramethylporphyrin-Dikationen **2**^[5] beschrie-



ben 1988 E. Vogel et al.^[6] erstmals das Tetraoxa[18]porphyrin-(1.1.1.1)-Dikation **1** (R = H) als aromatisches System. Die Zugänglichkeit dieser dikationischen Porphyrinoide wurde kürzlich mit der Synthese eines Octaethylderivats von **1** (R = H)^[7] und der in *meso*-Stellung tetraalkylsubstituierten Derivate von **1** (R = Alkyl)^[7] entscheidend verbessert. Aus der Arbeitsgruppe von E. Vogel^[8] stammt auch das Porphyrinoid-Analogon, das zu **1** isomere Tetraoxaporphyrin(2.0.2.0)-Dikation **3** (Tetraoxaporphycen-Dikation).

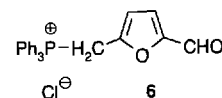
Wir beschreiben hier erstmals das zu **1** nächsthöhere homologe Tetraoxa[22]porphyrin(2.2.2.2)-Dikation **4**. Für das als Vorstufe benötigte Tetraoxaporphyrinogen(2.2.2.2) **5** ([24]Annulen-



tetroxid) wurde bereits 1969 von J. A. Elix^[9] eine Synthese durch Selbstkondensation des aus 5-Formyl-2-furfuryltriphe-

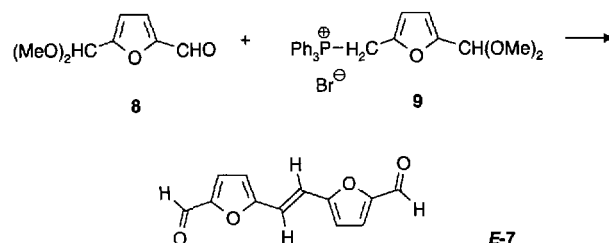
[*] Prof. Dr. G. Märkl, H. Sauer, Dr. P. Kreitmeier, Dr. T. Burgemeister, F. Kastner, G. Adolin
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg
Telefax: Int. + 941/943-4505
Prof. Dr. H. Nöth, Dr. K. Polborn
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

nylphosphoniumchlorid **6** erhältlichen Ylids beschrieben. Neben Spuren eines Pentamers und eines Hexamers konnte er zwei Isomere von **5** in je



0,7% Ausbeute isolieren, denen er die *cis,trans,trans,trans*-Konfiguration **5a** (violett-schwarze Prismen, Schmp. 215–217 °C) und die all-*trans*-Konfiguration **5b** (violette Prismen, Schmp. 269–270 °C) zuordnete.

Wir synthetisieren **5** durch McMurry-Dimerisierung^[10] des Dialdehyds **7**, der nach H. Saikachi et al.^[11] durch Wittig-Reaktion des Monoacetals von 2,5-Furandialdehyd **8**^[12] und dem Phosphoniumsalz **9**^[11] zugänglich ist. Aus dem Isomerengemisch (*E/Z*)-**7** wird durch Kristallisation das reine *trans*-Isomer



(*E*)-**7** erhalten. Die McMurry-Dimerisierung von (*E*)-**7** wird mit TiCl₄/Zn/Cu in wasserfreiem Tetrahydrofuran durchgeführt. Nach Chromatographie an Kieselgel/CH₂Cl₂ und Kieselgel/Cyclohexan/THF erhält man **5** in 7% Ausbeute (stabile schwarzviolette Kristalle, Schmp. > 300 °C). Sowohl der Schmelzpunkt als auch die spektroskopischen Daten sprechen dafür, daß unsere Verbindung mit keinem der von J. A. Elix beschriebenen Isomere **5a, b** identisch ist; wir bezeichnen das von uns erhaltene Isomer im folgenden als **5c**.

Im UV/VIS-Spektrum von **5c** (Tabelle 1) tritt neben den Absorptionen im kurzwelligen Bereich (λ_{\max} = 346 und 358 nm) mit hoher molarer Extinktion bei 471 nm eine Bande geringer Extinktion auf; die tiefe Farbe der Substanz ist auf eine sehr breite Absorptionsbande geringer Extinktion mit Schwerpunkt bei etwa 550 nm zurückzuführen.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten (MS, UV/VIS, ¹H- und ¹³C-NMR) von **5c**[15].

5c: MS(EI, 70 eV): *m/z* 369 (*M*⁺ + H, 26%), 368 (*M*⁺, 100), 184 (*M*²⁺, 15); UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{\max} [nm] (ϵ) = 346 (128 000), 358 (175 000), 471 (2300); ¹H-NMR (400.13 MHz, [D₈]THF, 65 °C): δ = 8.52 (br. s, H-5,6,17,18), 5.60 und 5.52 (AB, H-3,8,15,20 und H-2,9,14,21, ³*J* = 3.5 Hz), 4.81 (s, H-11, 12, 23, 24); ¹H-NMR (400.13 MHz, [D₈]THF, –78 °C): δ = 12.38 und 5.30 (AX, H-6,18 und H-5,17, ³*J* = 16.2 Hz), 5.73 und 5.56 (AB, H-8,20 und H-9,21, ³*J* = 3.6 Hz), 5.50 und 5.45 (AB, H-3,15 und H-2,14, ³*J* = 3.5 Hz), 4.72 und 4.66 (AB, H-11,23 und H-12,24, ³*J* = 13.8 Hz); ¹³C-NMR (100.61 MHz, [D₈]THF, 21 °C): δ = 157.6 und 155.9 (quart. C), 117.9 (C-5,6,17,18, ¹*J*(¹³C,¹H) = 157 Hz), 117.1 (C-2,9,14,21, ¹*J*(¹³C,¹H) = 174 Hz), 113.4 (C-11,12,23,24, ¹*J*(¹³C,¹H) = 154 Hz), 111.1 (C-3,8,15,20, ¹*J*(¹³C,¹H) = 173 Hz); ¹³C-NMR (100.61 MHz, [D₈]THF, –78 °C): δ = 158.0, 157.2, 156.7, 155.6 (quart. C), 118.3 (C-9,21), 118.1 (C-5,17), 117.4 (C-6,18), 117.0 (C-3,15), 114.5 (C-2,14), 114.0 (C-11,23), 112.6 (C-12,24), 108.5 (C-8,20).

Im Gegensatz zum Tetraoxa[20]porphyrinogen(1.1.1.1)^[13] weist die starke Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Daten von **5c** (400.13 MHz, [D₈]THF, Tabelle 1) auf eine hohe Dynamik des Moleküls hin. In Abbildung 1 sind die ¹H-NMR-Spektren bei 65 °C und –78 °C abgebildet. Die ¹H-NMR-Spektren lassen auf ein hochdynamisches Ringsystem schließen, in dem die Ringprotonen H-5/H-6 und H-17/H-18 rasch äquilibrieren.

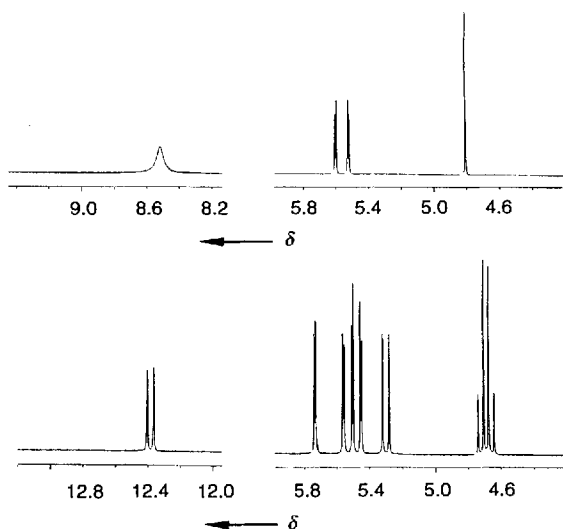
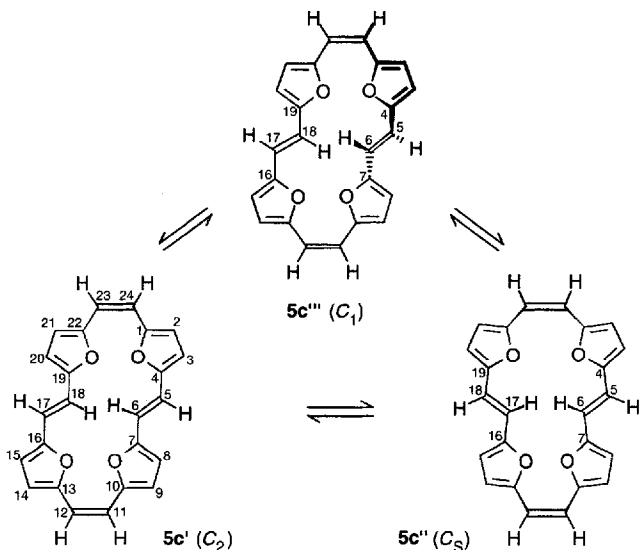


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von *cis,trans,cis-trans*-**5c** bei +65 (oben) und –78 °C (unten).

Semiempirische Rechnungen (AM1, RHF)^[14] ergeben eine sehr flache Energiehyperfläche bezüglich der Rotation der beiden *trans*-Doppelbindungen um die 4,5-/6,7- bzw. 16,17-/18,19-Einfachbindungen mit drei definierten Minimumstrukturen **5c'** (annähernd C₂-symmetrisch mit wannenförmiger Abweichung, Δ*H*_f = 95.88 kcal mol^{–1}), **5c''** (annähernd C_s-symmetrisch mit wannenförmiger Abweichung, Δ*H*_f = 97.13 kcal mol^{–1}) und **5c'''** (C₁-symmetrisch mit helicaler Anordnung der vier Furan-Ringe, Δ*H*_f = 97.56 kcal mol^{–1}). Auch eine entartete Umwandlung von **5c'** durch synchrone Rotation beider *trans*-Doppelbindungen kann aus der Energiehyperfläche nicht ausgeschlossen werden. Die Energiebarrieren für die gegenseitige Umwandlung zwischen den drei Konformeren **5c'**, **5c''** und **5c'''** sowie für die entartete Umwandlung von **5c'** sind kleiner 10 kcal mol^{–1}.



Aus dem Tieftemperaturspektrum läßt sich ableiten, daß hier das *cis,trans,cis,trans*-konfigurierte Molekül **5c** in der Konformation **5c'** mit C₂-Symmetrie eingefroren ist. In dem paratropen 24π-Ringsystem erscheinen die Signale der inneren Protonen H-6, H-18 bei δ = 12.38, die der äußeren Protonen H-5, H-17 bei δ = 5.30 als AX-System mit ³*J* = 16.17 Hz. Bei zunehmender Temperatur tritt Rotation um die 4,5-/6,7- bzw. 16,17-/18,19-Einfachbindungen ein, die inneren Protonen H-6, H-18 äquilibrieren mit den äußeren Protonen H-5, H-17; bei 65 °C wird für H-5, H-6, H-17, H-18 nur noch ein Mittelwert bei δ = 8.52 beobachtet (Abb. 1 oben). Die Abschätzung von Δ*G*[‡] aus der Koaleszenztemperatur liefert einen Wert von etwa 11 kcal mol^{–1} und stimmt damit gut mit den Ergebnissen aus der semiempirischen Rechnung überein.

Die ¹H-breitbandentkoppelten ¹³C-NMR-Spektren von **5c** (100.61 MHz, [D₈]THF bei 21 °C und bei –78 °C; Tabelle 1), ergänzt durch ¹³C-NMR-Dept-Messungen bei 21 °C und +65 °C und durch gated-decoupling-Messungen bei 21 °C bestätigen die Moleküldynamik dieser Verbindung. Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale bei 65 °C wird durch ein NOE-Differenzspektrum, das bei 21 °C gemessen wurde, getroffen. Die ¹³C-NMR-Signale bei 21 °C und –78 °C werden durch ¹³C-¹H-Korrelation zugeordnet (Tabelle 1).

Die Röntgenstrukturbestimmung^[16] bestätigt, daß **5c** im Kristall – wie in Lösung bei tiefer Temperatur – in der Konformation **5c'** vorliegt. Im Kristall weist **5c'** ein Inversionszentrum auf; die nichtäquivalenten Furanringe sind etwa 10° gegeneinander verdreht (Abb. 2).

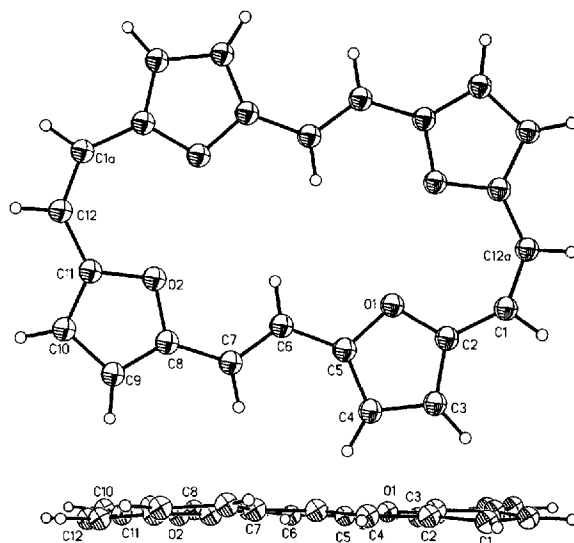
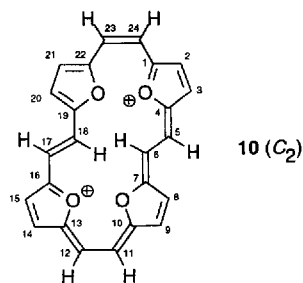


Abb. 2. Molekülstruktur von **5c'** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Oben: Aufsicht auf das Molekül; unten: Seitenansicht. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichung in Klammern): O1–C2 1.370(2), O1–C5 1.378(2), O2–C8 1.369(2), O2–C11 1.374(2), C1–C2 1.423(3), C1–C12a 1.346(3), C5–C6 1.427(3), C11–C12 1.428(3); C2–O1–C5 107.3(1), C8–O2–C11 107.1(1), O1–C5–C4 108.9(2), O1–C5–C6 117.5(2), C2–C1–C12a 135.6(2), C1–C2–C3 127.7(2), C1–C12a–C11a 134.2(2). Winkel zwischen Ebenen-Normalen [°]: O1C2–C5/O2C8–C11 11.5, O2C8–C11/C5–C8 1.2, O1C2–C5/V5–C8 11.1, C5–C8/C11C12C1a–C2a 9.1.

Bei der Umsetzung von **5c** mit äquimolaren Mengen an Brom in Dichlormethan wird dieses zum aromatischen Tetraoxa[22]porphyrin(2.2.2.2)-Dikation **10** oxidiert, das als Bisperchlorat in Form eines mikrokristallinen, blauen metallisch glänzenden Pulvers (Zers. > 300 °C) isoliert werden kann.



Die spektroskopischen Daten (Tabelle 2) sprechen dafür, daß **10** – entsprechend **5c** – in der *cis,trans,cis,trans*-Konfiguration mit C_2 -symmetrischer Konformation vorliegt. Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale wird durch NOE-Differenzspektroskopie ermöglicht. Die hieraus erhaltenen Ergebnisse können quan-

titativ auf das ^1H -NMR-Spektrum von **5c** bei -78°C übertragen werden. Eine ^{13}C - ^1H -Korrelation bei **10** ist aufgrund dessen geringer Löslichkeit nicht möglich. Im UV/VIS-Spektrum von

schiebung von $\Delta\delta = 8.36$! Die Hochfeldverschiebung der inneren Perimeterprotonen ist vergleichbar den Werten in Octaethyl[22]porphyrin(2.2.2.2)^[1] ($\delta = -7.50$) und in Octaethyl[22]porphyrin(1.3.1.3) ($\delta = -9.54$)^[4]. Die Absolutwerte der Verschiebung beim Übergang von den antiaromatischen zu den aromatischen Systemen sind hier allerdings nicht bekannt, da die [24]Porphyrinogene bislang nicht beschrieben wurden.

Das hochdynamische 24π -Elektronensystem **5c** verliert bei der Oxidation zum aromatischen **10** offenbar seine Beweglichkeit. ^1H -NMR-Messungen an **10** in konzentrierter D_2SO_4 lassen – abgesehen von einem ab 130°C einsetzendem H/D-Austausch oder einer Sulfonierung – bis $+180^\circ\text{C}$ keine dynamischen Effekte erkennen.

Eingegangen am 27. Dezember 1993 [Z 6580]

Tabelle 2. Spektroskopische Daten (MS, UV/VIS, ^1H - und ^{13}C -NMR) von **10** [15].

10: MS(FAB): m/z 369 ($M - 2\text{ClO}_4 + \text{H}$)⁺, 49%, 368 ($M - 2\text{ClO}_4$)⁺, 100; UV/VIS (HClO_4): λ_{max} [nm] (ϵ) = 438 (295 600), 460 (229 000), 643 (8300), 655 (12 600), 666 (9300) sh, 678 (4300) sh, 712 (46 000), 723 (30 000); ^1H -NMR (400.13 MHz, CF_3COOD , 21°C , TMS): $\delta = 13.66$ und -8.08 (AX, H-5,17 und H-6,18, $^3J = 14.5$ Hz), 12.17 und 11.17 (AB, H-8,20 und H-9,21, $^3J = 4.8$ Hz), 11.21 und 10.04 (AB, H-3,15 und H-2,14, $^3J = 4.6$ Hz), 11.50 und 11.42 (AB, H-11,23 und H-12,24, $^3J = 13.8$ Hz); ^{13}C -NMR (100.61 MHz, CF_3COOD , 21°C , TMS): $\delta = 166.3$, 161.5, 160.4, 159.5 (quart. C), 141.10, 140.3, 136.7, 133.0, 127.4, 126.6, 117.3, 116.7 (CH).

10 (in 70proz. Perchlorsäure) sind gegenüber dem von **5c** alle Maxima um etwa 100 nm bathochrom verschoben bei gleichzeitig drastischer Zunahme der molaren Extinktionen (Abb. 3, Tabelle 2).

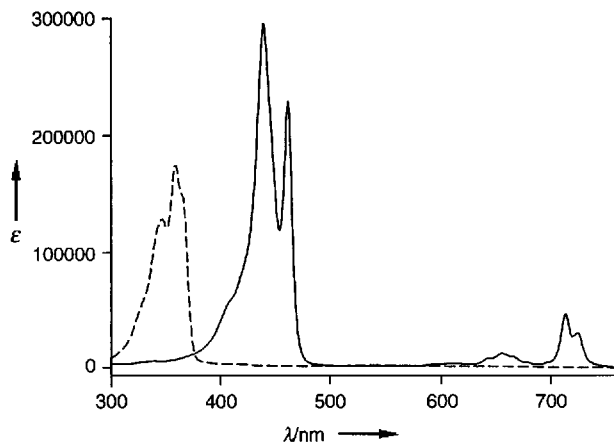


Abb. 3. UV/VIS-Spektren von **5c** (---) und **10** (—).

Einen eindeutigen Beweis für die Konfiguration von **10** liefert das ^1H -NMR-Spektrum (400.13 MHz, CF_3COOD , 21°C): Die im Inneren des aromatischen Ringstroms liegenden Protonen H-6 und H-18 erfahren gegenüber den entsprechenden Protonen von **5c** ($\delta = 12.38$) eine drastische Hochfeldverschiebung [$\delta = -8.08$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 14.47$ Hz)], die äußeren Protonen H-5, H-17 werden von $\delta = 5.30$ (d) in **5c** ebenso deutlich zu tiefem Feld verschoben, $\delta = 13.66$ (d). Die inneren Perimeterprotonen erfahren also beim Übergang vom antiaromatischen zum aromatischen System (**5** → **10**) eine Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta = 20.46$, die äußeren Protonen H-5, H-17 eine Tieffeldver-

- [1] E. Vogel, N. Jux, E. Rodriguez-Val, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1387; N. Jux, P. Koch, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1990**, 102, 1429 bzw. **1990**, 29, 1385.
- [2] M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1100.
- [3] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 257.
- [4] H. König, C. Eickmeier, M. Möller, U. Rodewald, B. Franck, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1393.
- [5] B. Frank, C. Wegner, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 424; B. Frank, *ibid.* **1982**, 94, 327 bzw. **1982**, 21, 343.
- [6] E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 406.
- [7] E. Vogel, J. Dörr, A. Herrmann, J. Lex, H. Schmickler, P. Walgenbach, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1600.
- [8] E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, H. Schmickler, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 411.
- [9] J. A. Elix, *Aust. J. Chem.* **1969**, 22, 1951.
- [10] J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513; J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3255.
- [11] H. Saikachi, H. Ogawa, K. Sato, *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, 19, 97.
- [12] H. Saikachi, H. Ogawa, Y. Minami, K. Sato, *Chem. Pharm. Bull.* **1970**, 18, 465.
- [13] R. Bachmann, F. Gerson, G. Gscheidt, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10855.
- [14] J. Daub, A. Knorr, Universität Regensburg, persönliche Mitteilung: Die Rechnungen wurden mit VAMP 4.5 durchgeführt.
- [15] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem ARX-400-Spektrometer (Bruker Analytische Meßtechnik) gemessen. Die Meßfrequenzen waren 400.13 MHz (^1H) und 100.61 MHz (^{13}C). Bei den ^1H -NMR-Spektren wurde TMS als interner Standard oder beim Lösungsmittel D_2SO_4 als externer Standard verwendet; bei den ^{13}C -NMR-Spektren wurde das jeweilige Lösungsmittel oder bei D_2SO_4 TMS als externer Standard verwendet. Die Konzentrationen der Meßlösungen waren in D_2SO_4 4 mg **10**, in CF_3COOD 1 mg **10** und in $[\text{D}_6]\text{THF}$ 4 mg **5c** in jeweils 0.6 mL Lösungsmittel.
- [16] Kristallstruktur von **5c'**: Enraf-Nonius-CAD-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Kristallbruchstück; Größe: $0.10 \times 0.33 \times 0.40$ mm. Kristallographische Daten: $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4$, $M_r = 368.39$, $a = 19.330(12)$, $b = 6.765(1)$, $c = 13.603(1)$ Å, $\beta = 97.462(4)^\circ$, $V = 1.7638$ nm³, monoklin, Raumgruppe $C2/m$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.387$ g cm⁻³, $\mu = 0.088$ mm⁻¹, $F(000) = 768$. Datensammlung: 2θ -Bereich: $4-46^\circ$ in $-h$, $-k$, $+l$, Scan-Bereich: $0.65^\circ + 0.35 \tan \theta$, Meßgeschwindigkeit: max. 45 s, 1402 gemessene Reflexe, davon 1354 symmetrieunabhängige und 966 beobachtete ($F \geq 3\sigma(F)$). Strukturlösung und Verfeinerung: Direkte Methoden, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoffatome, H-Atome mit fixiertem U_1 , 127 Variable, $R = 0.0361$, $R_w = 0.0464$. Programm SIR für Strukturlösung, Programm MolEN für Verfeinerung oder SHELXTL. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58098 angefordert werden.