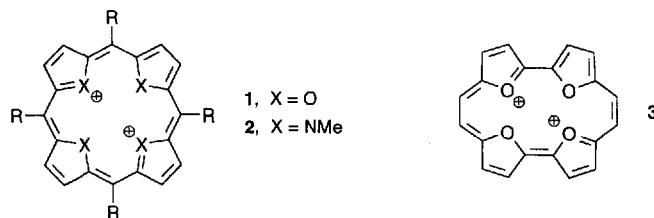


Tetraoxa[22]porphyrin(2.2.2.2)-Dikation und Tetraoxa[24]porphyrinogen(2.2.2.2)

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

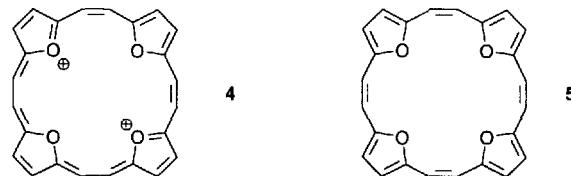
Professor Hans Bock gewidmet

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 Octaethyllderivats von **1** ($R = H$)^[7] und der in *meso*-Stellung tetraalkylsubstituierten Derivate von **1** ($R = \text{Alkyl}$)^[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-



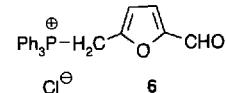
tetraoxid) wurde bereits 1969 von J. A. Elix^[9] eine Synthese durch Selbstkondensation des aus 5-Formyl-2-furfuryltriphe-

[*] Prof. Dr. G. Märkl, H. Sauer, Dr. P. Kreitmeier, Dr. T. Burgemeister, F. Kastner, G. Adolin

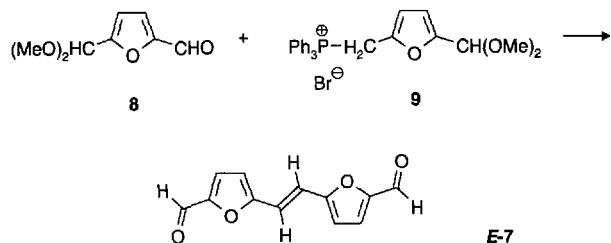
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg
Telefax: Int. + 941/943-4505

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 $\text{TiCl}_4/\text{Zn}/\text{Cu}$ in wasserfreiem Tetrahydrofuran durchgeführt. Nach Chromatographie an Kieselgel/CH₂Cl₂ und Kieselgel/Cyclohexan/THF erhält man **5** in 7% Ausbeute (stabile schwarz-violette 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 Isomeren **5a, b** identisch ist; wir bezeichnen das von uns erhaltene Isomeren im folgenden als **5c**.

Im UV/VIS-Spektrum von **5c** (Tabelle 1) tritt neben den Absorbtionen im kurzweligen Bereich ($\lambda_{\text{max}} = 346$ 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 (CH ₂ Cl ₂): λ_{max} [nm] (ϵ) = 346 (128000), 358 (175000), 471 (2300); ¹ H-NMR (400.13 MHz, [D ₆]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); ¹ H-NMR (400.13 MHz, [D ₆]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); ¹³ C-NMR (100.61 MHz, [D ₆]THF, 21 °C): δ = 157.6 und 155.9 (quart. C), 117.9 (C-5,6,17,18, ¹ J(¹³ C, ¹ H) = 157 Hz), 117.1 (C-2,9,14,21, ¹ J(¹³ C, ¹ H) = 174 Hz), 113.4 (C-11,12,23,24, ¹ J(¹³ C, ¹ H) = 154 Hz), 111.1 (C-3,8,15,20, ¹ J(¹³ C, ¹ H) = 173 Hz); ¹³ C-NMR (100.61 MHz, [D ₆]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.

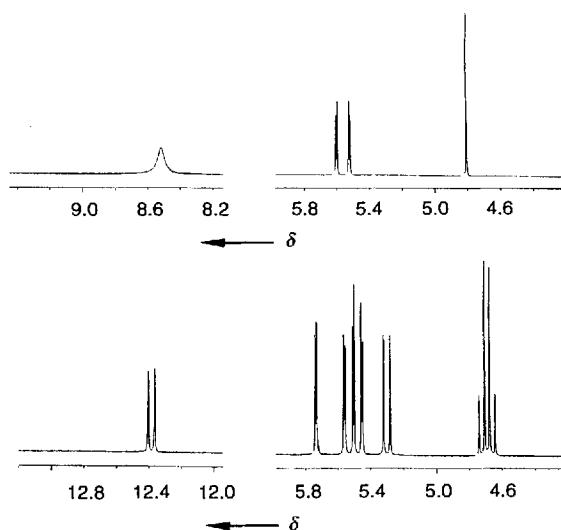
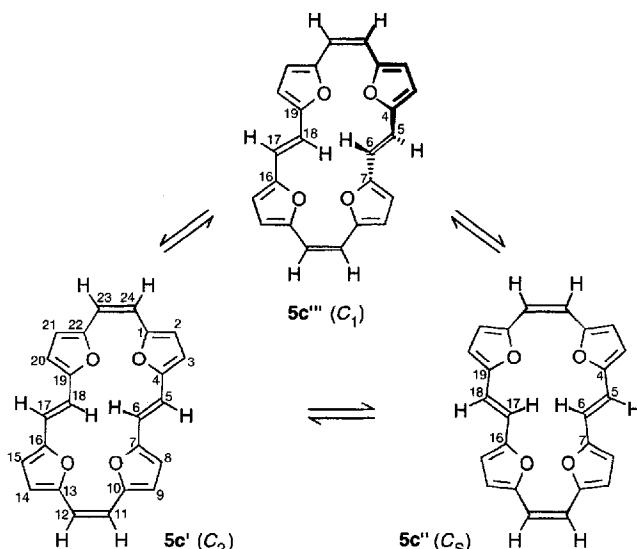


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von *cis,trans,cis-trans*-**5c** bei +65 °C (oben) und –78 °C (unten).

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 *C*₂-symmetrisch mit wattenförmiger Abweichung, $\Delta H_f = 95.88 \text{ kcal mol}^{-1}$), **5c''** (annähernd *C*₂-symmetrisch mit wattenförmiger Abweichung, $\Delta H_f = 97.13 \text{ kcal mol}^{-1}$) und **5c'''** (*C*₁-symmetrisch mit helicaler Anordnung der vier Furan-Ringe, $\Delta H_f = 97.56 \text{ kcal mol}^{-1}$). 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 *C*₂-Symmetrie eingefroren ist. In dem paratropen 24π-Ringsystem erscheinen die Signale der inneren Protonen H-6, H-18 bei $\delta = 12.38$, die der äußeren Protonen H-5, H-17 bei $\delta = 5.30$ als AX-System mit $^3J = 16.17 \text{ Hz}$. 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 $\delta = 8.52$ beobachtet (Abb. 1 oben). Die Abschätzung von ΔG^\ddagger 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-breitbandenkoppelten 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 verdrillt (Abb. 2).

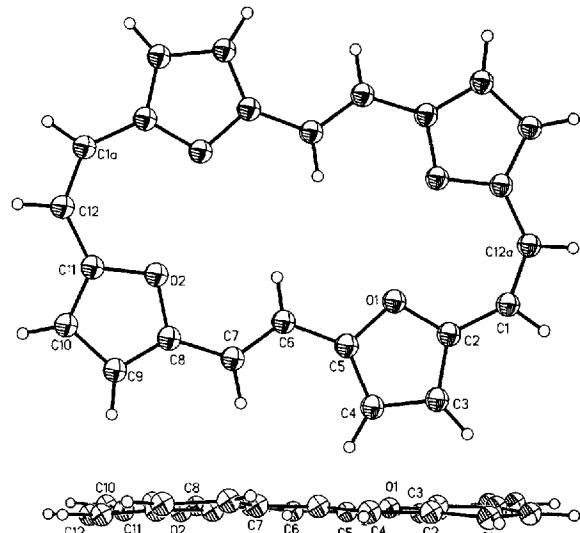
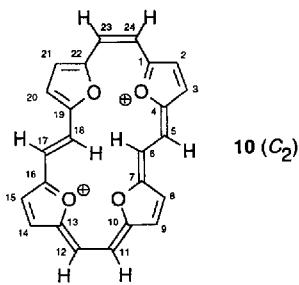


Abb. 2. Molekülstruktur von **5c'** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Oben: Aufblick auf das Molekül; unten: Seitenansicht. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichung in Klammern): O1-C2 1.370(2), O1-C5 1.378(2), O2-C8 1.369(2), O2-C11 1.374(2), C1-C2 1.423(3), C1-C12a 1.346(3), 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 qualitativ auf das ¹H-NMR-Spektrum von **5c** bei –78 °C übertragen werden. Eine ¹³C-¹H-Korrelation bei **10** ist aufgrund dessen geringer Löslichkeit nicht möglich. Im UV/VIS-Spektrum von

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

10: MS(FAB): *m/z* 369 (*M* – 2 ClO₄ + H)⁺, 49%), 368 (*M* – 2 ClO₄⁺, 100); UV/VIS (HClO₄): 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, CF₃COOD, 21 °C, TMS): δ = 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); ¹³C-NMR (100.61 MHz, CF₃COOD, 21 °C, TMS): δ = 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).

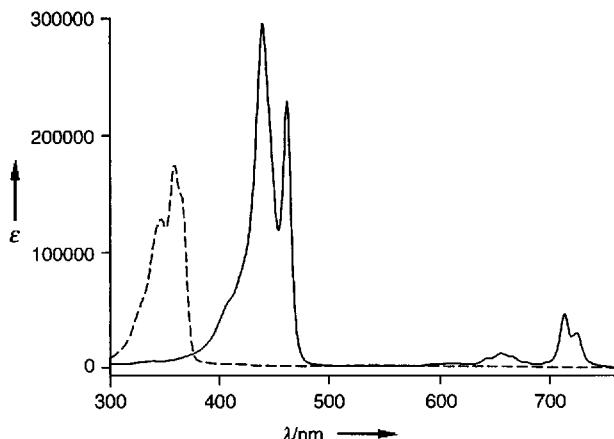


Abb. 3. UV/VIS-Spektren von **5c** (—) und **10** (---).

Einen eindeutigen Beweis für die Konfiguration von **10** liefert das ¹H-NMR-Spektrum (400.13 MHz, CF₃COOD, 21 °C): Die im Inneren des aromatischen Ringstroms liegenden Protonen H-6 und H-18 erfahren gegenüber den entsprechenden Protonen von **5c** (δ = 12.38) eine drastische Hochfeldverschiebung [δ = –8.08 (d, ³J(H,H) = 14.47 Hz)], die äußeren Protonen H-5, H-17 werden von δ = 5.30 (d) in **5c** ebenso deutlich zu tiefem Feld verschoben, δ = 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-

schiebung von $\Delta\delta$ = 8.36! Die Hochfeldverschiebung der inneren Perimeterprotonen ist vergleichbar den Werten in Octaethyl[22]porphyrin(2.2.2.2)^[11] (δ = –7.50) und in Octaethyl[22]porphyrin(1.3.1.3) (δ = –9.54)^[14]. 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 D₂SO₄ lassen – abgesehen von einem ab 130 °C einsetzendem H/D-Austausch oder einer Sulfonierung – bis +180 °C keine dynamischen Effekte erkennen.

Eingegangen am 27. Dezember 1993 [Z 6580]

- [1] E. Vogel, N. Jux, E. Rodriguez-Val, J. Lex, H. Schmidkler, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1387; N. Jux, P. Koch, H. Schmidkler, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1990**, *102*, 1429 bzw. **1990**, *29*, 1385.
- [2] M. Gossmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1100.
- [3] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmidkler, 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. Schmidkler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 406.
- [7] E. Vogel, J. Dörr, A. Herrmann, J. Lex, H. Schmidkler, 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. Schmidkler, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 411.
- [9] J. A. Eliel, *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. Krepki, *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*, 10 855.
- [14] J. Daub, A. Knorr, Universität Regensburg, persönliche Mitteilung: Die Rechnungen wurden mit VAMP 4.5 durchgeführt.
- [15] Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden an einem ARX-400-Spektrometer (Bruker Analytische Meßtechnik) gemessen. Die Meßfrequenzen waren 400.13 MHz (¹H) und 100.61 MHz (¹³C). Bei den ¹H-NMR-Spektren wurde TMS als interner Standard oder beim Lösungsmittel D₂SO₄ als externer Standard verwendet; bei den ¹³C-NMR-Spektren wurde das jeweilige Lösungsmittel oder bei D₂SO₄ TMS als externer Standard verwendet. Die Konzentrationen der Meßlösungen waren in D₂SO₄ 4 mg **10**, in CF₃COOD 1 mg **10** und in [D₆]THF 4 mg **5c** in jeweils 0.6 mL Lösungsmittel.
- [16] Kristallstruktur von **5c**: Enraf-Nonius-CAD-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, Kristallbruchstück; Größe: 0.10 × 0.33 × 0.40 mm. Kristallographische Daten: C₂₄H₂₄O₄, *M*_r = 368.39, *a* = 19.330(12), *b* = 6.765(1), *c* = 13.603(1) Å, β = 97.462(4)°, *V* = 1.7638 nm³, monoklin, Raumgruppe C2/m, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.387 g cm^{–3}, μ = 0.088 mm^{–1}, *F*(000) = 768. Datensammlung: 2Φ-Bereich: 4–46° in *h*, *k*, *l*, Scan-Bereich = 0.65° + 0.35 tan Φ , Meßgeschwindigkeit: max. 45 s, 1402 gemessene Reflexe, davon 1354 symmetrieeunabhängige und 966 beobachtete ($F \geq 3\sigma(F)$). Strukturlösung und Verfeinerung: Direkte Methoden, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoffatome, H-Atome mit fixiertem *U*_{iso}, 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.