

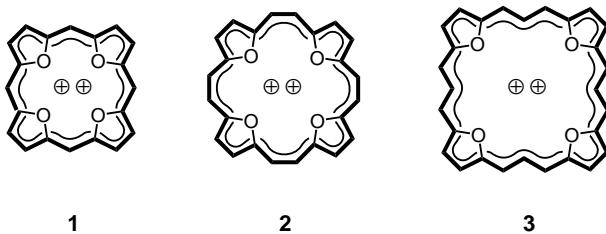
**Porphyrine auf Furan-Basis:
Tetraoxa[4n+2]porphyrin-Dikationen mit
18π-, 22π- bzw. 26π-Elektronensystem^{**}**

Emanuel Vogel,* Norbert Jux, Joachim Dörr,
Thomas Pelster, Thorsten Berg, Horst-Stefan Böhm,
Frank Behrens, Johann Lex, Dominik Bremm und
Georg Hohlneicher*

Professor Dieter Seebach gewidmet

Das D_{4h} -symmetrische Tetraoxa[18]porphyrin-Dikation **1**,^[1] isoelektronisch mit diprotoniertem Porphyrin, und das von Franck et al.^[2] beschriebene N,N',N'',N''' -Tetramethyl[26]porphyrin-(3.3.3.3)-Dikation (**3** mit NCH_3 statt O; als Octaethyl-derivat) sind Prototypen der Chalcogena-Porphyrine^[3] bzw. der symmetrisch expandierten Porphyrine.^[4] Diese dikationischen Porphyrin-Varianten hat man als Resonanzhybride (Carbenium- und Oniumionen-Strukturen) aufzufassen, bei denen den Carbeniumionen-Strukturen mit $4n+2$ π-Elektronen im $4(n+1)$ -Kohlenstoff-Perimeter – im Einklang von Experiment und Theorie^[5] – besonderes Gewicht zukommt.

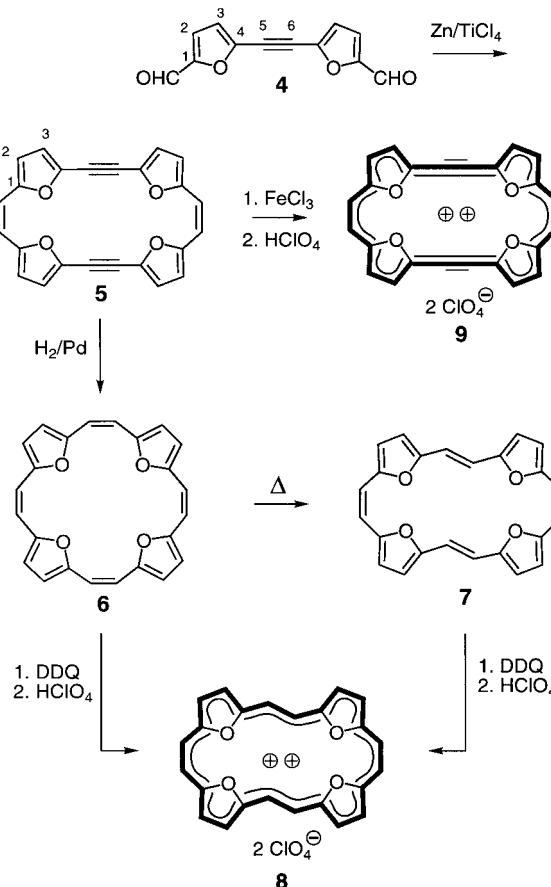
N/O-Austausch kombiniert mit symmetrischer Expansion führt Porphyrin konzeptionell in Homologe von **1**, das all-*cis*-Tetraoxa[22]porphyrin-(2.2.2.2)- und das Tetraoxa[26]porphyrin-(3.3.3.3)-Dikation (**2** bzw. **3**), über. Unser Interesse



an **2** und **3** wurde geweckt durch die exzeptionellen spektroskopischen Eigenschaften des Franck'schen N,N',N'',N''' -Tetramethyl[26]porphyrin-Dikations, die für die Autoren Anlass waren, die Verbindung als Superaren zu bezeichnen.^[2] Sollten **2** und **3** – entsprechend **1** – als D_{4h} -symmetrische Moleküle existent sein, so wäre die Triade **1–3** ideal beschaffen, um aussagekräftige spektroskopische Korrelationen zwischen den drei Gliedern anstellen zu können. Die Chance, ein D_{4h} -symmetrisches all-*cis*-Tetraoxa[22]porphyrin-Dikation **2** zu erhalten, schien jedoch a priori sehr gering, da die Verbindung nach Rechnungen^[6] um nicht weniger als ca.

90 kcal mol⁻¹ energiereicher ist als das di-*trans*-Isomer **8** mit planarer Vorzugskonformation. Wir beschreiben hier unsere Versuche zur Gewinnung von **2** und/oder **8** sowie die Synthese von **3** (als Octaethyl-derivat).^[7]

Als eine Schlüsselverbindung zur Erschließung von Tetraoxa[22]porphyrin-(2.2.2.2)-Dikationen (Schema 1) erachteten wir das durch reduktive Carbonylkupplung des Dialdehyds **4**^[8] mit Zn/CuCl und Titanetetrachlorid in Tetrahydrofuran erhältliche Tetraepoxytetrahydro[24]annulen **5** (rotviolette Prismen aus Dichlormethan; Zersetzung >300 °C; Ausbeute 50%). Verbindung **5** lieferte bei der katalytischen



Schema 1. Synthese der Tetraoxa[22]porphyrin-(2.2.2.2)-Dikationen **8** und **9** als Bisperchlorate.

Hydrierung am Lindlar-Katalysator in Tetrahydrofuran das all-*cis*-Tetraepoxy[24]annulen **6** (violette Kristalle aus Tetrahydrofuran; Zersetzung >270 °C; Ausbeute 35%), eine potentielle Vorstufe des all-*cis*-Tetraoxa[22]porphyrin-Dikations **2**.

Das ¹H-NMR-Spektrum (Raumtemperatur) von **6** weist nicht den vermuteten einfachen Habitus, bestehend aus je einem Singulett für die Furan-Protonen und die olefinischen Protonen, auf, sondern zeigt für erstere Singulets bei $\delta = 7.60$ und 6.30 und für letztere ein AB-System bei $\delta = 5.96$ und 5.85 mit $^3J_{AB} = 13.1$ Hz (*cis*-Doppelbindung). Dieser Befund ist nur unter der Annahme verständlich, dass **6** in einer relativ stabilen, nichtplanaren Konformation vorliegt, in der die Furan-Protonenpaare alternierend außerhalb und innerhalb

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. N. Jux, Dr. J. Dörr, Dr. T. Pelster, Dr. T. Berg, Dr. H.-S. Böhm, Dr. F. Behrens, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 221-470-5057
E-mail: emanuel.vogel@uni-koeln.de
Prof. Dr. G. Hohlneicher, D. Bremm
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Luxemburger Straße 116, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 221-470-5144
E-mail: gehohln@hp710.pc.uni-koeln.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

des C₂₄-Ringes angeordnet sind.^[9] Erwartungsgemäß ist das NMR-Spektrum temperaturabhängig, doch tritt erst oberhalb 45 °C Linienverbreiterung ein. Aus der Koaleszenztemperatur des AB-Systems der olefinischen Protonen (95 °C) lässt sich abschätzen, dass die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger des degenerierten Austauschs der Furanringe nicht weniger als 17 kcal mol⁻¹ beträgt. all-*cis*-Tetraepoxy[24]annulen **6** ist thermolabil, wie bereits am Auftreten zusätzlicher Signale im Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektrum festzustellen war. Eine Thermolysestudie ergab, dass sich **6** in siedendem *o*-Xylo (24 h) irreversibel in das sterisch einheitliche *cis,trans*-, *cis,trans*-Isomer **7** umlagert (schwarzgrüne Kristalle aus Essigester; Zersetzung >300 °C; Ausbeute 65 %).^[10]

Während unsere Untersuchungen über Tetraoxa[22]porphyrin-(2.2.2.2)-Dikationen noch im Gang waren,^[10] berichteten Märkl et al.^[11] über eine unabhängige Synthese von **7** und dessen erfolgreiche Oxidation zum Dikation **8**. Da die Ergebnisse beider Arbeitskreise zufriedenstellend übereinstimmen, sei bezüglich der hier ermittelten physikalischen Daten von **7** und **8** auf Lit. [10] verwiesen.

Die stereoisomeren Tetraepoxy[24]annulene **6** und **7**^[12] lieferten bei der Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzo-chinon (DDQ) in Tetrahydrofuran und Behandlung des jeweils gebildeten amorphen Produkts mit 70-proz. Perchlorsäure das gleiche Tetraoxa[22]porphyrin-Dikation: das sterisch einheitliche *cis,trans,cis,trans*-Isomer **8** als Bisperchlorat (blaue Blättchen nach Kristallisation aus Perchlorsäure; Zersetzung >270 °C; Ausbeute in beiden Fällen 20–25 %).

Das Vorliegen von **8** wird durch das ¹H-NMR-Spektrum belegt, das, offensichtlich als Folge einer gegenüber **6** und **7** eingeschränkten Beweglichkeit des Moleküls, keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit mehr aufweist. Der ausgeprägten Tief- und Hochfeldlage der Signale von äußeren bzw. inneren Protonen der formalen *trans*-Doppelbindungen nach zu schließen ist **8** durch einen beträchtlichen diamagnetischen Ringstrom ausgezeichnet. Die NMR-Untersuchungen ließen indessen offen, ob **8** in gewellter oder planarer Konformation vorliegt (C_{2v} -versus C_{2h} -Symmetrie).

Eine Klärung der Konformationsfrage bei **8** – der spektroskopischen Vergleiche mit **1** und **3** wegen von Interesse – durch eine Röntgenstrukturanalyse scheiterte bisher an Kristallfehlordnungen. Der Analyse zugänglich war hingegen das *cis,trans,cis,trans*-Octaethyltetraoxa[22]porphyrin-Dikation **8a** als Bisperchlorat (Abbildung 1, Tabelle 1),^[13] das analog unserer Synthese von **8** erhalten wurde. Wie sich herausstellte, ist das Ringgerüst von **8a** nahezu eben.

Die Nützlichkeit des Tetraepoxytetrahydro[24]annulens **5** manifestierte sich außer in der *cis*-Hydrierung zu **6** in seiner Zweielektronenoxidation mit Eisen(III)-chlorid in Acetonitril. Behandelte man den hierbei anfallenden Feststoff mit 70-proz. Perchlorsäure, so entstand das Tetraoxatetrahydro[22]porphyrin-(2.2.2.2)-Dikation **9** (als Bisperchlorat), bei dem es sich um das Sauerstoffanalagon von diprotoniertem Tetrahydro[22]porphyrin-(2.2.2.2) handelt (blaue Nadeln aus Perchlorsäure; Zersetzung >280 °C; Ausbeute 25 %). Die NMR- und UV/Vis-Spektren von **9** entsprechen denen des bekannten Octaethyltetrahydro[22]porphyrins-(2.2.2.2) in zweifach protonierter Form.^[14]

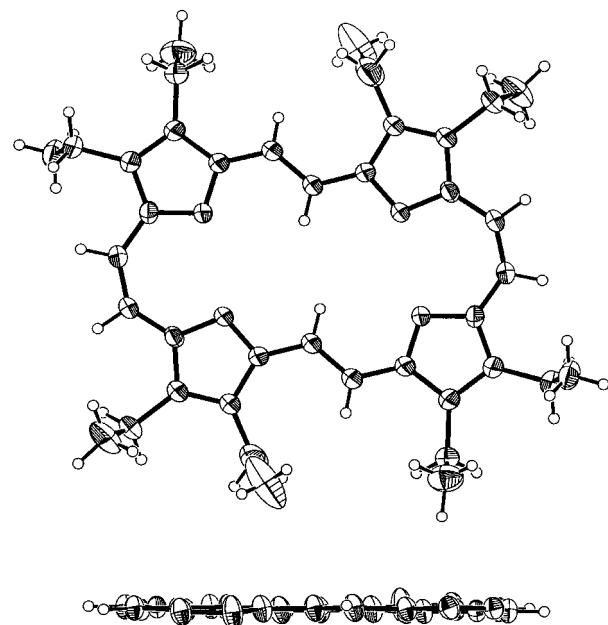


Abbildung 1. Struktur des *cis,trans,cis,trans*-Octaethyltetraoxa[22]porphyrin-(2.2.2.2)-Dikations **8a** (als Bisperchlorat) im Kristall (oben: Aufsicht; unten: Seitenansicht ohne Ethylsubstituenten).

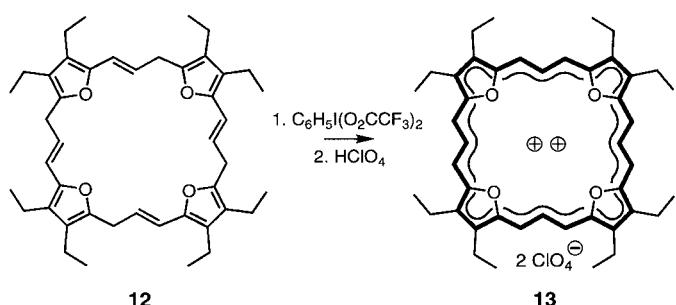
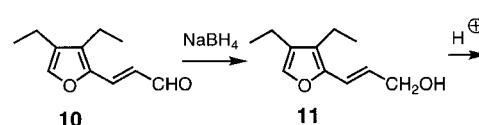
Zur Synthese des Tetraoxa[26]porphyrin-(3.3.3.3)-Dikations, aus Löslichkeitsgründen als sein Octaethyl-derivat **13**, verfolgten wir in Anlehnung an Methoden der Porphyrinchemie^[2] den in Schema 2 aufgezeigten Weg. Der als Ausgangsverbindung dienende Aldehyd **10** wurde durch vinylogen Vilsmeier-Formylierung von 3,4-Diethylfuran mit 3-(*N,N*-Dimethylamino)acrolein und Phosphoroxychlorid in Dichlormethan (0 °C) erhalten (hellgelbe Kristalle; Schmp. 53–54 °C; Ausbeute 65 %). Die Reduktion von **10** mit Natriumborhydrid in Tetrahydrofuran/Wasser (25/1) lieferte nahezu quantitativ den Alkohol **11** (ölige Flüssigkeit), den man wegen seiner Unbeständigkeit sogleich weiterverwendete. Wider Erwarten zeigte **11** unter den üblichen aciden Bedingungen nur eine geringe Tendenz zur Cyclotetrakondensation, doch gelang es, **12** durch Behandlung von **11** mit Zitronensäure (äquimolekulare Menge) in Nitromethan (70 °C) zu gewinnen (farblose Kristalle; Schmp. 212 °C (Zersetzung); Ausbeute 3 % (bezogen auf **10**)). Beim Oxidationsschritt erwies sich als Methode der Wahl die Reaktion von **12** mit Bis(trifluoracetoxy)iod(III)benzol in Benzol (RT); das 26 π -Dikation schied sich hierbei als Bis(trifluoracetat) mikrokristallin ab. Dieses wurde an Silicagel mit Acetonitril (0.2 % Trifluoressigsäure enthaltend) chromatographiert und danach mit 70-proz. Perchlorsäure in das Bisperchlorat **13** überführt. Kristallisation von **13** aus Ameisensäure resultierte in metallisch-glänzenden grünen Rhomben, die Solvensmoleküle einschlossen (zur Röntgenstrukturanalyse geeignet), durch Ausheizen bei 140 °C (0.2 Torr; 48 h) aber die analysenreine Verbindung gaben (dunkelgrünes Pulver; Zersetzung >300 °C; Ausbeute 50 %).

Das ¹H-NMR-Spektrum von **13** stimmt im Rahmen der Vergleichsmöglichkeiten auffallend gut mit dem des Octaethyl-*N,N,N',N''*-tetramethyl[26]porphyrin-(3.3.3.3)-Dikations^[2] überein. Seinem NCH₃-Analogen entsprechend ist

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **4–6, 8a, 9, 10, 12, 13** und **15** (¹H-NMR: 300 MHz; ¹³C-NMR: 75.5 MHz).^[a]

- 4:** ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 9.64 (s, 2 H; CHO), 7.66 (d, 2 H; H-2,9; $J_{2,3}$ = 3.8 Hz), 7.37 (d, 2 H; H-3,8); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 178.4 (CHO), 153.1, 138.2, 123.0, 120.3, 84.7; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 214 (78) [M^+], 157 (100), 129 (70); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3105, 1669, 1526, 1399, 1248, 1034, 962, 814, 781, 705 cm⁻¹; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 227 (10200), 343 (30800), 367 nm (27300)
- 5:** ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 6.30 (d, 4 H; H-3,8,15,20; $J_{2,3}$ = 3.5 Hz), δ = 5.99 (d, 4 H; H-2,9,14,21), 5.48 (s, 4 H; H-11,12,23,24); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 154.4, 137.0, 119.1, 115.8, 113.9, 85.3; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 364 (100) [M^+], 182 (9) [M^2+]; IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3125, 2197, 1715, 1573, 1354, 1272, 1021, 946, 799 cm⁻¹; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 230 (20100), 312 (65900), 326 (106000) 332 (99000), 346 (72500) 430 nm (1800)
- 6:** ¹H-NMR ([D₈]THF, 295 K): δ = 7.60 (s, 4 H; H-8,9,20,21, nach innen weisende Furan-Protonen), δ = 6.30 (s, 4 H; H-2,3,14,15, nach außen weisende Furan-Protonen), 5.96 (d, 4 H; H-6,11,18,23; $J_{5,6}$ = 13.1 Hz), 5.85 (d, 4 H; H-5,12,17,24); ¹³C-NMR ([D₈]THF, 295 K): δ = 154.7, 151.7, 117.0, 115.2, 114.9, 114.3; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 368 (100) [M^+], 184 (24) [M^2+]; IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3125, 3030, 1708, 1623, 1598, 1551, 1240, 1168, 1023, 949, 794, 648 cm⁻¹; UV/Vis (THF): λ_{\max} (ϵ) = 337 (124000), 354 (179000), 505 nm (1200)
- 8a:** ¹H-NMR (CF₃COOD, CH₂Cl₂ int.): δ = 13.15 (d, 2 H; H-5,17; $J_{5,6}$ = 14.9 Hz), -8.20 (d, 2 H; H-6,18), 11.26 (d, 2 H; H-11,23; $J_{11,12}$ = 12.3 Hz), 11.21 (d, 2 H; H-12,24), 5.28 (q, 4 H; H-8a,20a), 4.80 (q, 4 H; H-3a,15a), 4.73 (q, 4 H; H-9a,21a), 4.65 (q, 4 H; H-2a,14a), 2.61 (t, 6 H; H-8b,20b), 2.35 (t, 6 H; H-3b,15b), 2.20 (t, 6 H; H-9b,21b), 2.16 (t, 6 H; 2b, 14b); ¹³C-NMR (CF₃COOD): δ = 161.3, 158.3, 156.9, 156.8, 156.4, 154.6, 151.4, 149.3, 119.1, 115.8, 112.0, 111.6, 24.2, 22.4, 22.3, 22.2, 18.7, 18.5, 18.4, 14.8; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 592 (100) [$(M - 2\text{ClO}_4)^+$], 296 (16); IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2967, 2933, 2871, 1550, 1449, 1205, 1127, 1083, 842, 624 cm⁻¹; UV/Vis (HCOOH): λ_{\max} (ϵ) = 270 nm (37300), 433 (63200) sh, 456 (518000), 474 (380000), 615 (4300), 665 (20000), 722 (36100), 730 (25800) sh
- 9:** ¹H-NMR (98-proz. D₂SO₄, CH₂Cl₂ int.): δ = 11.66 (d, 4 H; H-2,9,14,21; $J_{2,3}$ = 3.7 Hz), 11.22 (d, 4 H; H-3,8,15,20), 11.61 (s, 4 H; H-11,12,23,24); ¹³C-NMR (98-proz. D₂SO₄, CH₂Cl₂ int.): δ = 157.6, 143.9, 139.3, 137.8, 117.9, 109.6; IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3104, 1530, 1399, 1352, 1242, 1099, 1004, 958, 919, 776, 624 cm⁻¹; UV/Vis (98-proz. H₂SO₄): λ_{\max} (ϵ) = 419 (200100), 436 sh (121900), 660 (6700), 675 (6900), 706 (41500), 721 nm (88600)
- 10:** ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.58 (d, 1 H; CHO), 7.26 (s, 1 H, H-5), 7.19 (d, 1 H; H-2a; $J_{2a,2b}$ = 15.4 Hz), 6.49 (dd, 1 H; H-2b), 2.53 (q, 2 H; H-3a), 2.40 (q, 2 H; H-4a), 1.20 (t, 3 H; H-4b), 1.15 (t, 3 H; H-3b); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 192.8, 146.6, 142.0, 136.0, 134.4, 129.8, 124.3, 17.1, 16.7, 15.1, 13.6; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 178 (78) [M^+], 149 (100); IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3129, 3007, 2970, 2877, 1657, 1581, 1520, 1462, 1398, 1376 cm⁻¹; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 259 (3100), 333 nm (32000)
- 12:** ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.22 (d, 4 H; H-5,12,19,26; $J_{5,6}$ = 15.6 Hz), 6.02 (m, 4 H; H-6,13,20,27), 3.38 (d, 8 H; H-7,14,21,28), 2.37 (q, 8 H; H-3a,10a,17a,24a), 2.31 (q, 8 H; H-2a,9a,16a,23a), 1.09 (t, 12 H; H-3b,10b,17b,24b), 1.07 (t, 12 H; H-2b,9b,16b,23b); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 147.9, 146.3, 123.7, 122.7, 122.1, 118.5, 30.1, 16.8, 16.6, 15.7, 15.6; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 648 (88) [M^+], 485 (100); IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3038, 2970, 2826, 1655, 1549, 1465, 1322, 1292, 1227, 1101, 995, 953 cm⁻¹; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 285 (84800), 302 nm (41000)
- 13:** ¹H-NMR (CF₃COOD, CH₂Cl₂ int.): δ = 14.61 (d, 8 H; H-5,7,12,14,19,21,26,28; $J_{5,6}$ = 13.4 Hz), -10.92 (t, 4 H; H-6,13,20,27), 5.73 (q, 16 H; H-2a,3a,9a,10a,16a,17a,23a,24a), 2.92 (t, 24 H; H-2b,3b,9b,10b,16b,17b,23b,24b); ¹³C-NMR (CF₃COOD, CH₂Cl₂ int.): δ = 154.6, 150.9, 122.8, 121.9, 22.7, 18.9; MS (FAB, Matrix: Nitrobenzylalcohol): *m/z* (%): 743 (9) [$(M - \text{ClO}_4)^+$], 644 (100) [$(M - 2\text{ClO}_4)^+$]; IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2972, 2660, 1472, 1377, 1314, 1249, 1082, 1052, 974, 700, 671, 624 cm⁻¹; UV/Vis (HCOOH): λ_{\max} (ϵ) = 496 (117500), 525 (1600000), 705 (2200), 772 (35100), 783 (34100), 846 nm (3500)
- 15:** ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.43 (dd, 2 H; H-1,10), 6.69 (dd, 2 H; H-3,8), 6.41 (dd, 2 H; H-2,9); $J_{1,2}$ = 1.8, $J_{2,3}$ = 3.4 Hz; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 144.2, 136.4, 116.4, 111.0, 83.1; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 158 (100) [M^+], 102 (31); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3132, 2205, 1494, 1376, 1282, 1075, 1015, 913, 816, 742 cm⁻¹; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 258 (12600), 295 (19900), 315 nm (13200)

[a] Von **4–10, 8a, 13** und **15** liegen korrekte Elementaranalysen vor.



Schema 2. Synthese des Octaethyltetraoxa[26]porphyrin-(3.3.3.3)-Dikations **13** als Bisperchlorat.

13 durch einen ungewöhnlich starken diamagnetischen Ringstrom gekennzeichnet, der sich in der Lage der Signale von äußeren und inneren Perimeterprotonen bei extrem tiefem bzw. hohem Feld manifestiert: δ = 14.61 (H_a), -10.92 (H_i). Kombiniert man das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum (sechs Signale) mit dem Strukturbefund, dass **13** ein planares Ringgerüst aufweist, so kann bereits auf eine D_{4h} -Symmetrie des Dikations geschlossen werden (siehe nachfolgende Mitteilung^[19]).

Die besondere Aufmerksamkeit gilt hier dem UV/Vis-Spektrum von **13** im Vergleich mit denen der Octaethylverivate **1a**^[15] und **8a**^[13] von **1** bzw. **8** (Abbildung 2). Für die Spektren von **13** und **1a** ist charakteristisch, dass sie jeweils eine außerordentlich scharfe, fast keine Schwingungsstruktur aufweisende Soret-Bande (Halbhöhenbreite ca. 600 cm⁻¹ bei **13** und 400 cm⁻¹ bei **1a**) besitzen. Die sehr kleine Halbhöhenbreite dieser Bande führt bei **13** und **1a** zu Rekordextinktionen von 1.6×10^6 bzw. $1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, wenngleich die Oszillatorstärke bei den beiden Dikationen (3.8 bzw. 2.9) in der gleichen Größenordnung liegt wie bei diprotoniertem Porphyrin (2.1). Aus der kleinen Halbhöhenbreite der Soret-

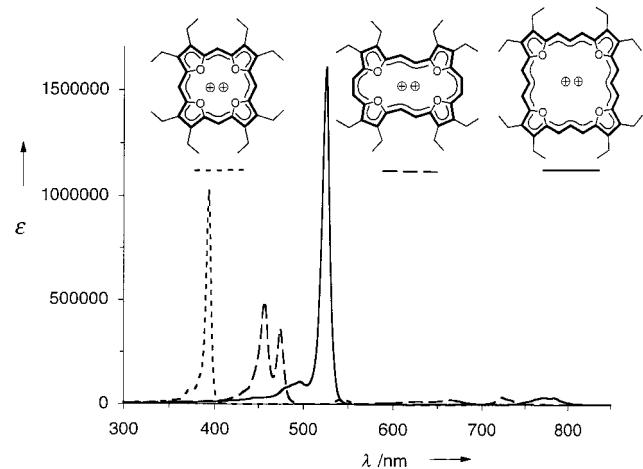


Abbildung 2. UV/Vis-Spektren (in HCOOH) des Octaethyltetraoxa[18]-porphyrin-(1.1.1.1)-Dikations **1a** (---), des *cis,trans,cis,trans*-Octaethyltetraoxa[22]porphyrin-(2.2.2.2)-Dikations **8a** (---) und des Octaethyltetraoxa[26]porphyrin-(3.3.3.3)-Dikations **13** (—) als Bisperchlorate.

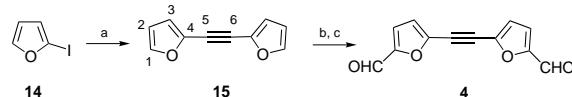
Banden lassen sich zwei wichtige Schlussfolgerungen ziehen: 1) **13** und **1a** besitzen eine vierzählige Symmetrie, was eine strenge Entartung der beiden Soret-Übergänge (B-Übergänge in der Nomenklatur von Platt)^[16] bedingt und demnach π -Bindungsfixierungen auch auf der Zeitskala optischer Anregung ($<10^{-13}$ s) ausschließt, und 2) unter Berücksichtigung der schwachen Schwingungsprogression muss es sich bei **13** und **1a** um sehr starre Moleküle handeln, deren Geometrie bei Anregung nahezu unverändert bleibt. Im Falle von **8a**, dessen Ringgerüst nur noch C_{2h} -Symmetrie zukommt, sind die beiden Soret-Übergänge nicht mehr entartet, sodass es bei diesem Molekül zu einer Aufspaltung der Soret-Bande und zu einer im Vergleich zu **1a** und **13** verminderten maximalen Extinktion kommt. Auch bei **8a** kann aufgrund des Fehlens nennenswerter Schwingungsstruktur auf ein starres Ringgerüst und damit auf ausgeprägte cyclische π -Elektronenendlokalisation geschlossen werden. Die Summe der Oszillatorstärken der beiden Soret-Banden von **8a** (2.3) ist kleiner als die Oszillatorstärke von **1a** und liegt nicht zwischen den Werten von **1a** (2.9) und **13** (3.8), wie man es für die all-*cis*-Verbindung **2** erwarten sollte. Die aus den experimentellen Oszillatorstärken der Dikationen **1a**, **8a** und **13** abgeleiteten Übergangsmomente M stehen zueinander in einem Verhältnis, das durch INDO/S-Rechnungen^[17] quantitativ wiedergegeben wird. Dass die Quadrate der Übergangsmomente der drei Dikationen sich hierbei wie die Flächen innerhalb der Moleküle verhalten, zeigt an, dass die höchsten besetzten und die niedrigsten unbesetzten Orbitale in Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung fast vollständig im Kohlenstoff-Perimeter lokalisiert sind.^[5, 18]

Der vorstehende UV/Vis-Spektrenvergleich bezieht seinen Reiz letztlich aus der Existenz des Tetraoxa[22]porphyrin-(2.2.2.2)-Dikations als das planare di-*trans*-Isomer **8** bzw. **8a**, denn der zwischen den Spektren von **8a** und **1a/13** bestehende markante Unterschied im Habitus der Soret-Bande – hier aufgespaltene Bande mit relativ niedriger Extinktion, dort scharfe Bande mit sehr hoher Extinktion – kann als ein Musterbeispiel für die Bedeutung der Molekülsymmetrie in der UV/Vis-Spektroskopie gelten.

Eingegangen am 27. Juli 1999 [Z13787]

- E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 445–448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 406–409; W. Haas, B. Knipp, M. Sicken, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 448–450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 409–411; R. Bachmann, F. Gerson, G. Gescheidt, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10855–10860.
- M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1107–1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1100–1101; B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1941–1957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1795–1811; siehe auch G. Schermann, R. Schmidt, A. Völcker, H.-D. Brauer, H. Mertes, B. Franck, *Photochem. Photobiol.* **1990**, *52*, 741–744.
- E. Vogel, P. Röhrlig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1683–1687; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1651–1655; E. Vogel, M. Pohl, A. Herrmann, T. Wiß, C. König, J. Lex, M. Gross, J. P. Gisselbrecht, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1677–1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1520–1525; E. Vogel, C. Fröde, A. Breihan, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2722–2725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2609–2612.

- J. L. Sessler, S. J. Weghorn, *Expanded, Contracted & Isomeric Porphyrins*, Tetrahedron Organic Chemistry Series Vol. 15, Pergamon, Oxford, **1997**.
- K. Malsch, M. Roeb, V. Karuth, G. Hohneicher, *Chem. Phys.* **1998**, *227*, 331–348.
- Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnung mit Gaussian94 (M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian94*, Revision E.2, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**), Becke3-Austauschpotential (A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2155–2160; A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652) und LYP-Korrelationspotential (C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789); Basissatz: 3–21G.
- Komplementär zu unseren Untersuchungen über **1a**, **8a** und **13** erschlossen Märkl und Mitarbeiter eine ganze Reihe von Tetraoxa[4n+2]porphyrin-(x.0.x.0)-Dikationen mit bis zu $n=9$, dem Tetraoxa[38]porphyrin-(12.0.12.0)-Dikation, und demonstrierten eindrucksvoll, dass die Hückel-Regel auch im Falle letztgenannter Verbindung noch Gültigkeit besitzt; G. Märkl, T. Knott, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1480–1505; G. Märkl, M. Hafner, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, M. Porsch, J. Daub, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1981–1996; G. Märkl, T. Knott, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11763–11782.
- Die neue Verbindung **4** ist ausgehend von 2-Iodfuran (T. Kauffmann, H. Lexy, R. Kriegesmann, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3667–3673) nach Schema 3 erhältlich.



Schema 3. a) Einleiten von Acetylen in eine Lösung von **14**, $[(C_6H_5)_3P]_2Pd^{II}Cl_2$ und CuI in Diethylamin, 6 h, RT. **15**: farbloses Öl, Sdp. $70^{\circ}C/0.3$ Torr (Ausbeute 75%), Methode von K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467–4470; b) Zugabe von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zu einer Lösung von **15** und *N,N,N',N'*-Tetramethylthylethylenediamin (TMEDA) in *n*-Hexan bei $0^{\circ}C$, dann 3 h bei RT; c) DMF, $0^{\circ}C$ dann 1 h bei RT. **4**: farblose Kristalle; Schmp. 210 – $211^{\circ}C$ (aus Dichlormethan, danach Dichlormethan/*n*-Hexan; Ausbeute 50%).

- In auffallendem Unterschied zu **6** ist dessen schon länger bekanntes Schwefelanalogen, das all-*cis*-Tetraepithia[24]annulen, konformativ so beweglich, dass die Protonen der vier Heteroringe im 1 H-NMR-Spektrum selbst noch bei $-60^{\circ}C$ als Singulett erscheinen; A. Straud, B. Thulin, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand. B* **1977**, *31*, 521–523; F. Gerson, W. Huber, O. Wennerström, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2763–2772; Z. Hu, J. L. Atwood, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8071–8075.
- Die Synthesen von **5**–**9** sowie die Kristallstrukturanalyse von **6** sind bereits in der Dissertation von T. Pelster, Universität Köln, **1992**, beschrieben, wurden damals jedoch nicht veröffentlicht, da das Ergebnis der Strukturanalyse von **8a** und der Untersuchungen über **13** abgewartet werden sollte.
- G. Märkl, H. Sauer, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, G. Adolin, H. Nöth, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1211–1213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1151–1153.
- Über zwei stereoisomere Tetraepoxy[24]annulene berichtete erstmals J. A. Elix, *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 1951–1962. Nach Annahme des australischen Autors handelt es sich hierbei um das *cis,trans,cis,trans*-Isomer **7** sowie um das all-*trans*-Isomer. Eine sichere Konfigurationszuordnung der beiden Verbindungen konnte bisher jedoch trotz Vergleich ihrer physikalischen Daten mit denen von authentischem **6** und **7** nicht getroffen werden.
- Kristallstrukturdaten von **8a**: $C_{40}H_{48}O_4 \cdot 2ClO_4$; $M = 791.68$ g mol $^{-1}$; Kristalle aus Ameisenäure/Perchlorsäure, Kristallabmessungen

0.30 × 0.20 × 0.20 mm; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.157(1)$, $b = 8.849(1)$, $c = 14.055(1)$ Å, $\alpha = 73.56(1)$, $\beta = 87.68(1)$, $\gamma = 83.90^\circ$, $V = 967.5(2)$ Å³; $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.359$ g cm⁻³; $F(000) = 418$; $\mu_{\text{Mo}} = 0.231$ mm⁻¹; 8544 gemessene, 4348 unabhängige, 3340 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $\Theta_{\text{max}} = 27.48^\circ$; $R1 = 0.059$, $wR2 = 0.153$. Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer, Raumtemperatur, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle unabhängigen Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren); $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$. Benutzte Programme: zur Strukturbestimmung SHELXS-86 und zur Verfeinerung SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Gerechnet wurde auf den DV-Anlagen des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-119094“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). Die Synthese von **8a** – analog zu der von **8** – ist in der Dissertation von H.-S. Böhm, Universität Köln, **1993**, beschrieben.

- [14] N. Jux, P. Koch, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1429–1431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1385–1387; N. Jux, Dissertation, Universität Köln, **1994**.
- [15] E. Vogel, J. Dörr, A. Herrmann, J. Lex, H. Schmickler, P. Walgenbach, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1667–1670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1597–1600.
- [16] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 484–495.
- [17] J. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **1974**, *32*, 111–134.
- [18] R. Bachmann, F. Gerson, C. Pütz, E. Vogel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, *541*–546.
- [19] M. Bröring, H.-J. Dietrich, J. Dörr, G. Hohlneicher, J. Lex, N. Jux, C. Pütz, M. Roeb, H. Schmickler, E. Vogel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1147–1150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1105–1108.

26π-Porphyrinoide: Moleküle mit exzeptionellen spektroskopischen Eigenschaften**

Martin Bröring, Hans-Jürgen Dietrich, Joachim Dörr, Georg Hohlneicher,* Johann Lex, Norbert Jux, Claudia Pütz, Martin Roeb, Hans Schmickler und Emanuel Vogel*

Professor Burchard Franck gewidmet

Das interdisziplinäre Interesse an Porphyrinen und ihren Metallkomplexen machte die Entwicklung von Strukturvarianten des Tetrapyrrol-Stammakrycylus im letzten Jahr-

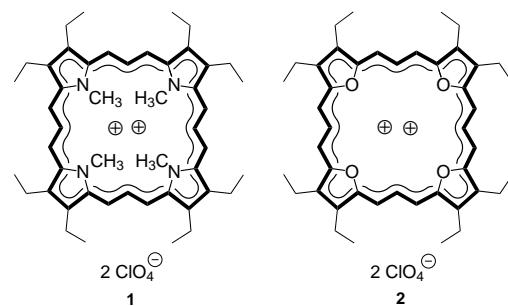
[*] Prof. Dr. G. Hohlneicher, Dr. M. Roeb
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Luxemburger Straße 116, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 221-470-5144
E-mail: gehohln@hp710.pc.uni-koeln.de

Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Bröring, Dr. H.-J. Dietrich, Dr. J. Dörr, Dr. J. Lex, Dr. N. Jux, Dr. C. Pütz, Dr. H. Schmickler
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 22-470-5057
E-mail: emanuel.vogel@uni-koeln.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

zehnt zu einem der Schwerpunkte in der Porphyrinforschung. Wie eine kürzlich erschienene Monographie über dieses Gebiet zeigt,^[1] ist die Zahl der aus Expansion, Kontraktion, Reorganisation oder sonstigen Modifizierungen des Porphyrin-Ringgerüsts hervorgegangenen neuen porphyrinoiden Makrocyclen inzwischen bereits Legion. Große Aufmerksamkeit erlangten von Anfang an die expandierten Porphyrine, da anzunehmen war, dass die Vergrößerung des π -Elektronensystems und die der Cavität zu ungewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der betreffenden Moleküle Anlass geben.

Exzeptionelle spektroskopische Eigenschaften trifft man in der Tat bei den *N,N',N'',N'''*-Tetramethyl- und Tetraoxa[26]-porphyrin-(3.3.3.3)-Dikationen **1** (ursprünglich als Bis(trifluoracetat)) und **2** an, die in komplementären Untersuchungen in



den Arbeitskreisen von Franck^[2] bzw. Vogel^[3] synthetisiert wurden. Obwohl die Dikationen **1** und **2** eng miteinander verwandt sind, stellt man überraschenderweise fest, dass die beiden Verbindungen in ihren Spektren zum Teil sehr markante Unterschiede aufweisen. Es schien uns daher reizvoll, **1** und **2** dem nachfolgenden Struktur- und Spektrenvergleich zu unterziehen.

Octaethyltetraoxa[26]porphyrin-Dikation als Bisperchlorat **2** liefert aus wasserfreier Ameisensäure der Röntgenstrukturanalyse zugängliche Kristalle,^[4] in denen Solvensmoleküle – erforderlich zur Aufrechterhaltung eines stabilen Kristallgitters – eingeschlossen sind. Laut Analyse (Abbildung 1b) sind

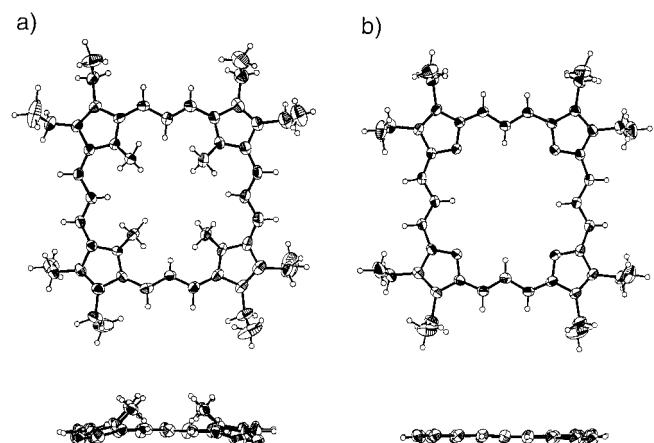


Abbildung 1. Molekülstrukturen der 26 π -Porphyrinoide **1** und **2** im Kristall. a) **1**; oben: Aufsicht; unten: seitliche Ansicht. b) **2**; oben: Aufsicht; unten: seitliche Ansicht (in den seitlichen Ansichten sind die Ethylgruppen weggelassen).