

quenz-Impedanzanalysator HP 4192 A gemessen. In der imaginären Impedanzebene ergaben sich Halbkreise, die bis zum Nullpunkt extrapoliert werden konnten und von Geraden mit einem Winkel zu den Achsen von etwa 45° gefolgt wurden. Für die Analyse konnte daher ein einfacher Debyescher Ersatzschaltkreis verwendet werden. Zur Kontrolle der ionischen Leitung wurden Gleichstrom-Polarisationsmessungen [11] in einem Spannungsbereich 0–1 V durchgeführt.

[8] Zur Kristallzucht wurde $\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{I}$ in einer Lindemann-Kapillare (Durchmesser 0.5 mm) durch einen senkrecht auffallenden Wärmegastrom in einer Länge von etwa 0.5 cm aufgeschmolzen ($T_{\text{max}} = 60^\circ\text{C}$) und mit 0.5°C/h abgekühlt.

[9] *Kristallographische Angaben:* $\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{I}$; 517 (507) Reflexe (Syntex R3, $\text{MoK}\alpha$, Raumtemperatur. Die Autoren danken Dr. K. Peters für Messungen am Einkristalldiffraktometer); $R = 0.030$; tetragonal, $I4$; $a = 9.405(5)$, $c = 6.554(4)$ Å; $Z = 2$. Das Proton der OH-Gruppe wurde bei $R = 0.031$ über eine Differenz-Fourier-Synthese ermittelt; Protonen der Methylgruppe konnten nicht bestimmt werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52181, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] Zur Stabilität von $\text{LiI} - \text{CH}_3\text{OH}$ -Clustern in der Gasphase: T. P. Martin, T. Bergmann, *J. Phys. Chem.*, im Druck.

[11] C. Wagner, *Proc. Int. Comm. Electrochem. Thermodyn. Kinetics (CITCE)*, Lindau 1955, Butterworth, London 1957, S. 361.

Synthese eines vierfach aufgeweiteten Porphyrins mit extrem hohem, diamagnetischem Ringstromeffekt**

Von Martin Gosmann und Burchard Franck*

Porphyrine enthalten ein aromatisches π -Elektronensystem vom [18]Annulentypp^[1]. Wie die Annulene zeigen sie im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einen diamagnetischen Ringstrom, der als qualitatives Kriterium für den aromatischen Charakter dient^[2]. Durch Cyclotetramerisierung des Pyrrolpropenols **3a** gelang uns jetzt die erste Synthese eines vierfach aufgeweiteten Porphyrins **7** mit [26]Annulenstruktur.

Das tief rotviolette **7** zeichnet sich durch den höchsten bisher bei einem cyclisch konjugierten π -Elektronensystem gefundenen Ringstromeffekt aus (Abb. 1). So beträgt die Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ der Resonanzsignale für die inneren ($\delta = -11.64$) und die äußeren Ringprotonen ($\delta = +13.67$) 25.3 ppm! Diese Verschiebungsdifferenz ist doppelt so hoch wie bei [18]Annulen **1** ($\Delta\delta = 12.1$ ppm)^[7]. Da **7** somit besonders ausgeprägtes Annulenenverhalten mit der Porphyrinstruktur verbindet, bezeichnen wir es als „[26]Porphyrin“^[3].

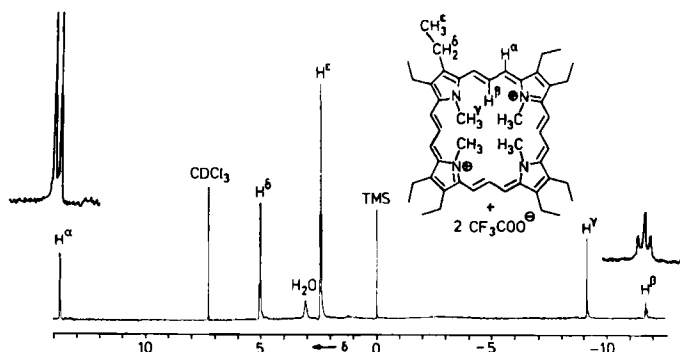
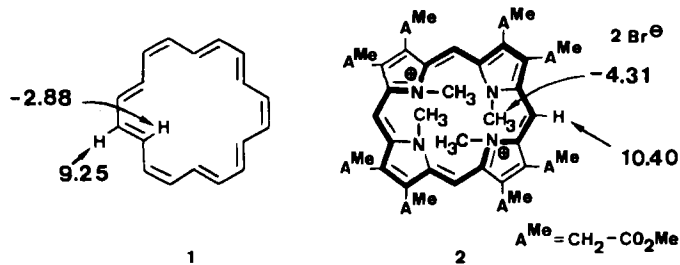


Abb. 1. 300 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des [26]Porphyrins **7b** in CDCl_3 .

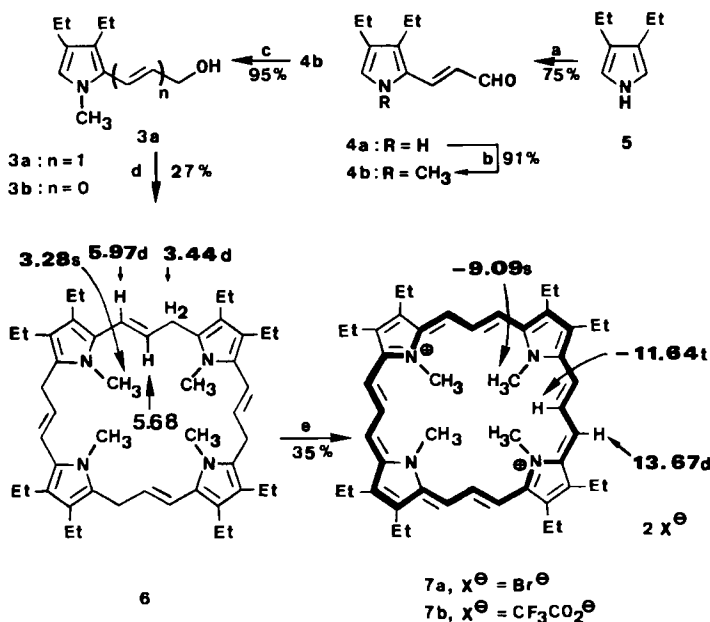
[*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. M. Gosmann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléansring 23, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1. $^1\text{H-NMR}$ -Signale (δ -Werte) für innere und äußere Protonen bei [18]Annulen **1** (in D_2O /THF) [7] und beim N,N',N'',N''' -Tetramethylporphyrin **2** (in CD_3CN) [5].

Anlaß zur Synthese von **7** waren die beim N,N',N'',N''' -Tetramethylporphyrin **2**^[4,5] im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum festgestellten Ringstromeffekte (Schema 1), die trotz sterischer Hinderung und nichtplanarer Struktur die des [18]Annulens **1** übertreffen. Da beim ringerweiterten [26]Porphyrin **7** die sterische Hinderung in der Ringmitte verringert ist, ließ es einerseits einen darüber hinausgehenden Ringstromeffekt erwarten; andererseits sprachen mehrere Annahmen für ein Ausklingen der Ringstromeffekte bei höheren Annulenen^[6].



Schema 2. Synthese des [26]Porphyrins **7** aus 3,4-Diethylpyrrol **5** [9]. Bei **6** und **7** sind $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ , in CDCl_3) für den Vergleich des diamagnetischen Ringstroms eingetragen. Reaktionsbedingungen: a) 3-(Dimethylamino)acrolein/ POCl_3 , CH_2Cl_2 , -18°C , 90 min; **4a**: Fp = 96°C . - b) KOH, Dimethylsulfoxid, CH_3I , 20°C ; **4b**: Fp = 58°C . - c) NaBH_4 , Methanol, 30 min. - d) Toluolsulfonsäure, Essigsäure, 20°C , 30 min; **6**: Fp = 250°C (Zers.). - e) $\text{Br}_2/\text{CHCl}_3$, 20°C .

Als Schlüsselbaustein zur Synthese des [26]Porphyrins **7** (Schema 2) kam das N -Methyl-pyrrolpropenol **3a** in Betracht. Es ist bekannt, daß sich 2-(Aminomethyl)- und 2-(Hydroxymethyl)-pyrrole vom Typ **3b** in Anlehnung an die Porphyrin-Biosynthese durch säurekatalysierte Cyclotetramerisierung zu Porphyrinogenen kondensieren lassen^[5,8]. Uns interessierte besonders, ob die erstaunliche Selektivität dieser Reaktion (keine Oligomere, kaum Polymere) auch für die vinyloge Verbindung **3a** gilt.

Zur Synthese des sehr reaktiven **3a** wurde 3,4-Diethylpyrrol **5**^[9] durch eine vinyloge Vilsmeier-Formylierung mit 3-(Dimethylamino)acrolein zu **4a** umgesetzt, das *N*-methyliert (**4b**) und mit NaBH₄ in situ zu **3a** reduziert wurde. Kondensation von **3a** ergab mit 27% Ausbeute das farblose, nicht cyclisch konjugierte [26]Porphyrinogen **6**^[3]. Mit Br₂ wurde **6** zum bisquartären [26]Porphyrin **7a** dehydriert, chromatographisch gereinigt (Kieselgel, CH₃CN/Trifluoressigsäure = 250:1) und zur Elementaranalyse in das Bis(trifluoracetat) **7b** übergeführt^[11].

Der herausragende Ringstromeffekt des [26]Porphyrins **7** dürfte den vier einebnenden Pyrrolringen zuzuschreiben sein; den beiden kationischen Zentren kommt ein etwas verstärkender, jedoch kein entscheidender Einfluß zu^[11]. Somit enthält **7b** nach dem ¹H-NMR-Kriterium ein „superaromatisches“ π -Elektronensystem. Es zeigt, daß die bisher angenommene Grenze^[6] für aromatisches Verhalten bei höheren cyclisch konjugierten Verbindungen, die etwa bei [26]Annulenen liegen sollte, überschritten werden kann.

Außer dem Ringstromeffekt des [26]Porphyrins **7** verdient dessen hohe Farbtintensität Beachtung. So ist der molare Extinktionskoeffizient ϵ seiner intensivsten Absorptionsbande bei 547 nm mit 909600 mehr als doppelt so groß wie für die entsprechende Soret-Bande der Porphyrine (maximal 400000). Beim [26]Porphyrin **7** erhöht sich der visuelle Farbeindruck gegenüber den Porphyrinen zusätzlich dadurch, daß sich dessen intensivste Bande mitten im sichtbaren Wellenlängenbereich befindet. Dagegen trägt die Soret-Bande der Porphyrine bei 400 nm neben den längerwelligen, um eine Größenordnung kleineren Satellitenmaxima wenig zur sichtbaren Farbtiefe bei.

Eingegangen am 24. Juli 1986 [Z 1874]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

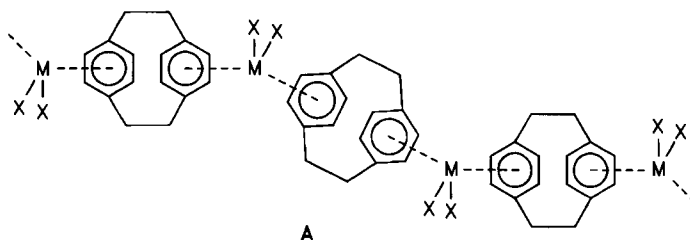
3a: 105140-95-2 / **4a**: 105162-48-9 / **4b**: 105140-94-1 / **5**: 16200-52-5 / **6**: 105140-96-3 / **7a**: 105140-97-4 / **7b**: 105162-50-3 / 3-(Dimethylamino)acrolein: 972-63-9.

- [1] Das 18 π -Elektronensystem der Porphyrine kann als zweifach überbrücktes Diaza[18]annulen oder als Tetraaza[16]annulen-Dianion betrachtet werden. Die Formulierung als Dianion harmonisiert unter anderem mit den spektroskopischen Eigenschaften von Metall-Komplexen der Porphyrine; vgl. H. Scheer, J. J. Katz in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975; J. Griffiths: *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, London 1976.
- [2] J. A. Elvidge, L. M. Jackson, *J. Chem. Soc.* 1961, 859; P. J. Garratt in D. H. R. Barton, W. D. Ollis (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford 1979, S. 224.
- [3] Die Bezeichnung schließt andere aufgeweitete Porphyrine dieses Typs, die wir derzeit bearbeiten [10], ein. Zur genaueren Strukturangabe kann die Zahl der C-Atome zwischen den Pyrrolkernen in den Namen eingefügt werden; das Gerüst von **7** wäre dann ein „[26]Porphyrin-[3.3.3.3]“.
- [4] B. Franck, C. Wegner, *Angew. Chem.* 87 (1975) 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 424.
- [5] B. Franck, *Angew. Chem.* 94 (1982) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 343.
- [6] M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 685; P. J. Garratt: *Aromaticity*, Wiley, New York 1986, S. 51, 84ff; S. Nakatsujii, S. Akiyama, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2623.
- [7] J. M. Gilles, J. F. M. Oth, F. Sondheimer, E. P. Woo, *J. Chem. Soc. B* 1971, 2177.
- [8] G. H. Cookson, C. Rimington, *Biochem. J.* 57 (1954) 476.
- [9] H. W. Withlock, R. Hanauer, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 2169.
- [10] M. Gosmann, *Dissertation*, Universität Münster 1986.
- [11] Die neuen Verbindungen **4a**, **4b**, **6** und **7b** sind durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten vollständig charakterisiert. **7b**: MS (FD): m/z 697 (100%, $M - 2CF_3CO_2^-$), 695 (25%, $M - 2CF_3CO_2H$); ¹H-NMR (CDCl₃) (siehe Abb. 1): δ = -11.64 (t, J = 13.7 Hz, 4H), -9.09 (s, 12H), 2.43 (t, J = 7.7 Hz, 24H), 4.99 (q, J = 7.7 Hz, 16H), 13.67 (d, J = 13.7 Hz); UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (einzige Bande im Bereich 300–700 nm) = 547 nm (ϵ = 909600); R_f = 0.20 (CH₃CN/Trifluoressigsäure = 250:1).

Koordinationspolymere Paracyclophan-Komplexe von Kupfer und Silber**

Von Hubert Schmidbaur*, Wolfgang Bublak, Brigitte Huber, Gabriele Reber und Gerhard Müller

Cyclophane mit kurzen Brücken zwischen den Benzolringen sind hochgespannte Moleküle mit starker Abstoßung zwischen den π -Systemen^[1]. Dies zeigt sich vor allem im [2.2]Paracyclophan in einer starken Deformation der Benzolringe und in einer verstärkten Donorwirkung der Außenseite der Ringe^[2]. Die gegenseitige Durchdringung der π -Systeme führt bei Defizit oder Überschuß an Elektronen zur „Spin-Kommunikation“, die sich in ESR-spektroskopischen oder magnetischen Anomalien ausdrückt^[3].



Die Zahl η^6 -außenkoordinierter Komplexe **A** von Übergangsmetallen^[1,4] oder entsprechend konfigurierten Hauptgruppen-Metallen (d¹⁰s²; Ga^I, Sn^{II}, Bi^{III} etc.)^[5] mit Cyclophanen nimmt rasch zu. Von den Münzmetallen in der Oxidationsstufe +I (d¹⁰s⁰-Konfiguration) sind dagegen aus theoretischen Gründen η^1 - oder η^2 -koordinierte Arenkomplexe zu erwarten^[6], in denen die nichtzentrische Anordnung der Metallatome die Symmetrie der Cyclophan-Arene drastisch verändern sollte. In Gegenwart schwach koordinierender Gegenionen könnten metallorganische Polymere entstehen, die nach partieller Oxidation (oder Reduktion) Halbleiter- oder Leitereigenschaften haben sollten.

Mit dieser Zielsetzung stellten wir aus CuCl, AgCl und AgBr mit GaCl₃ oder GaBr₃ in Benzol die Verbindungen Cu[GaCl₄], Ag[GaCl₄] bzw. Ag[GaBr₄] her und setzten sie in Toluol mit äquimolaren Mengen an [2.2]- und [3.3]Paracyclophan um. Dabei entstanden nahezu quantitativ analysenreine, farblose, kristalline Produkte (**1–4**) mit hohen Schmelz- oder Zersetzungstemperaturen. Analog wurde der AgClO₄-Komplex **5** gewonnen.

	Fp [°C]
1 [Cu(GaCl ₄) · (p-C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂) ₂]	230 (Zers.)
2 [Cu(GaCl ₄) · (p-C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂) ₂]	225 (Zers.)
3 [Ag(GaCl ₄) · (p-C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂) ₂]	223
4 [Ag(GaBr ₄) · (p-C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂) ₂]	185 (Zers.)
5 [Ag(ClO ₄) · (p-C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂) ₂]	> 300

Von **2** und **3** erhält man aus Toluol beim langsamen Abkühlen transparente Einkristalle, deren Struktur röntgeno-

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. W. Bublak, Dipl.-Chem. B. Huber [*], Dipl.-Chem. G. Reber [*], Dr. G. Müller [*] Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[*] Röntgen-Strukturanalysen.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Professor H. Hopf, Braunschweig, und Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Haenel, Mülheim, für die Cyclophane, Herrn J. Riede für röntgenographische Arbeiten sowie Herrn M. Barth, Frau U. Graf und Frau B. Schuller für die Analysen.