

miertem  $P_4$  (0.39 mmol) in 4 mL Toluol überschichtet. Die Reaktionslösung färbt sich innerhalb einer Stunde intensiv gelb. Nach ca. 4 d lassen sich 68 mg leuchtend gelbe, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Kristalle von **2** isolieren (87%). Sie zeigen ab 115 °C thermochromes Verhalten (gelb  $\leftrightarrow$  orange) und sublimieren bei 290 °C (Zersetzung). – FT-Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$  (rel. Int.)]: 2915(10), 2855(4), 2724(1), 1600(0.5), 1533(1.5), 1456(1.5), 1426(2), 1384(2), 1038(0.5), 800(1), 679(1.5), 596(3), 557(1), 502(1), 462(0.5), 431(1.5), 383(1.5), 358(2), 348(1.5), 287(1), 241(1.5), 173(2), 141(4), 113(4). – FT-IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$  (rel. Int.)]: 2967(5), 2916(10), 2872(7), 2850(8), 2726(1), 1661(0.5), 1596(1), 1495(2), 1442(7), 1430(6), 1375(9), 1273(4), 1143(1), 1034(3), 940(2), 850(2), 797(3), 728(1), 657(4), 623(1), 591(3), 562(1), 489(7), 455(7), 437(9), 368(5), 318(3).

Eingegangen am 30. Juli 1993 [Z 6245]

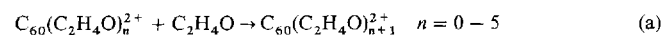
- [1] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [2] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2402.
- [3] Siehe beispielsweise M. A. Petrie, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1309, zit. Lit.
- [4] Siehe beispielsweise A. A. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1208.
- [5] Auch bei breiter Variation des Molverhältnisses von **1** und  $P_4$  konnten neben **2** keine weiteren Produkte nachgewiesen werden.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von **2**,  $C_{66}H_{90}Al_6P_4$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1120.74(13)$ ,  $b = 1290.80(16)$ ,  $c = 1350.99(15)$  pm,  $\alpha = 99.345(9)^\circ$ ,  $\beta = 112.699(9)^\circ$ ,  $\gamma = 111.496(9)^\circ$ ,  $V = 1569.0(3) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.161$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 588$ ,  $\mu = 2.34$  cm<sup>-1</sup> (MoK $\alpha$ ), 295 K, ( $\omega/2\theta$ )-Scan,  $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ , Meßgeschwindigkeit 2.93–14.65 Grad min<sup>-1</sup>, Scanbreite 1.1°, Siemens R 3 m/V-Diffraktometer, Graphitmonochromator, 5981 Reflexe gemessen, davon 5554 symmetrieeinabhängig,  $R_{\text{int}} = 0.00850$ ; M 4711 Reflexe mit  $|F| > 3\sigma_{\text{F}}$  als beobachtet eingestuft. Berechnungen mit SHELXTL-Plus, 303 Parameter, H-Atome geometrisch positioniert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, numerische Absorptionskorrektur;  $R = 0.0816$ ,  $R_w = 0.0715$ ,  $R_g = 0.0572$ ,  $w = \sigma_{\text{F}}^{-2}$ . Extrema der abschließenden Differenzfouriersynthese  $+0.88/-0.65$  e  $\times 10^{-6}$  pm<sup>3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57696 angefordert werden.
- [7] Eine analoge Verknüpfung wird z. B. bei der doppelt zwitterionischen Verbindung  $(CH_3N)_6P_4F_8$  beobachtet; M. Kubjacek, K. Utvary, *Monatsh. Chem.* **1981**, *112*, 1353.
- [8] H.-J. Koch, S. Schulz, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1107.
- [9] Alle Berechnungen wurden mit dem Programm TURBOMOLE (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165) auf IBM-RISC-6000-Workstations durchgeführt. Die Struktur von **3** wurde durch Geometrieoptimierung auf SCF-Niveau mit an den Atomen voll optimierten Basissätzen (Al, P, C: SVP; H: DZ) (A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571) erhalten.
- [10] R. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- [11] Die hier allerdings verzerrte trigonal-bipyramidale Koordination an P1 und P1a entspricht der Geometrie, die nach dem VSEPR-Modell für ein Anion  $PR_4^-$  zu erwarten ist (beispielsweise K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *488*, 7).
- [12] Shared Elektron Numbers sind ein Maß für die kovalente Bindungsordnung; siehe beispielsweise C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33, zit. Lit.
- [13] Die SCF-Methode liefert eine Stabilisierung von **3** um ca. 106 kJ mol<sup>-1</sup>. Dieser Wert ist vermutlich zu groß, da **3'** nur in der Symmetrie  $C_{3v}$  optimiert werden konnte und Symmetrierniedrigung zu einer Stabilisierung von **3'** führen kann. Daher wurden die beiden entsprechenden Isomere von  $[P_4(AlCl)_6]_n$  (**4** und **4'**) ( $C_{2h}$  bzw.  $T_d$ ) untersucht. Die SCF-Methode liefert nur eine Stabilisierung von 36 kJ mol<sup>-1</sup> für **4** im Vergleich zu **4'**. Um den Einfluß der Elektronenkorrelation auf die Stabilität abzuschätzen, wurden zusätzlich MP2-Rechnungen an diesen Modellfällen durchgeführt. Hier führt die dichtere Packung der  $C_{2h}$ -Struktur zu einem größeren Einfluß der Elektronenkorrelation und damit zu einer zusätzlichen Begünstigung von **4** um 44 kJ mol<sup>-1</sup>.
- [14] Über die thermische Umwandlung zweier  $P_4X_6$ -Isomere wird im Fall von  $[P_4(N-i-C_3H_7)_6]$  berichtet; O. J. Scherer, K. Andres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 571.
- [15] Anmerkung der Redaktion: Jüngst berichteten Roesky et al. über einen anderen Zugang zu  $[(Cp^*Al)_4]$  sowie dessen Umsetzung mit Selen und Tellur; S. Schulz, H.-W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1729.

## Fulleren-Dikationen als Initiatoren für die Gasphasen-„ball-and-chain“-Polymerisation von Ethylenoxid; Kettenabbruch durch Cyclisierung\*\*

Jinru Wang, Gholamreza Javahery, Simon Petrie, Alan C. Hopkinson und Diethard K. Bohme\*

Mehrfach geladene Kationen des Buckminsterfullerens,  $C_{60}^{n+}$ , sind bemerkenswert stabil, einfach zu erzeugen (bis zu mindestens  $n = 3$ ), und in der Gasphase leicht umzusetzen<sup>[1]</sup>. Die Anzahl der Ladungen an einem Molekül kontrollieren zu können, ist einmalig und ermöglicht es, den Einfluß der Ladung auf intramolekulare Reaktionen zu erkunden. So wurde zum Beispiel die Coulomb-Abstoßung zwischen den positiven Ladungen als die treibende Kraft der  $C_{60}^{2+}$ -initiierten „ball-and-chain“-Polymerisation postuliert, durch die 1,3-Butadien von der  $C_{60}$ -Oberfläche weg in den umgebenden Raum polymerisiert<sup>[2,3]</sup>. Ein fast exponentieller Abfall in der Polymerisationsrate wurde bei  $294 \pm 2$  K in Helium bei  $0.40 \pm 0.01$  Torr für die vorgeschlagene sequentielle Addition beobachtet, die zur Bildung einer Kette aus sechs 1,3-Butadien-Einheiten führt<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über eine zweite mögliche Eigenschaft einer solchen Polymerisation, die Terminierung durch Cyclisierung bei Kettenlängen, bei denen die Coulomb-Abstoßung schwächer ist als die einwirkenden chemischen Kräfte. Für die experimentelle Untersuchung dieser Möglichkeit wählten wir die  $C_{60}^{2+}$ -initiierte Polymerisation von Ethylenoxid, dessen Oligomere im Gegensatz zu denen von 1,3-Butadien eine ausgeprägte Cyclisierungstendenz aufweisen.

Abbildung 1 zeigt den bemerkenswerten Befund, daß sich in einer schnellen sequentiellen Additionsreaktion, in Heliumpuffergas bei 0.35 Torr und 294 K bis zu sechs Moleküle Ethylenoxid an  $C_{60}^{2+}$  anlagern [Gl. (a)]. Die Initiierungsreaktion von



$C_{60}^{2+}$  mit Ethylenoxid verläuft relativ langsam mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $(5.3 \pm 1.6) \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> Molekül<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, was einer Reaktionseffizienz von 0.019 entspricht<sup>[4]</sup>. Die Folgeschritte der Oligomerisierung sind durch größere Geschwindigkeitskonstanten charakterisiert: der zweite Schritt ist schätzungsweise über zehnmal schneller als der erste, und mit jedem weiteren Schritt nehmen die Geschwindigkeitskonstanten um einen Faktor 2–3 ab (bei der Reaktion von  $C_{60}^{2+}$  mit Butadien beträgt der Faktor 3–4). Noch bemerkenswerter – und ebenfalls anders als bei der Reaktion mit Butadien – ist der Befund, daß die Additionsgeschwindigkeit von Ethylenoxid bei  $n = 5$  um einen Faktor von etwa 10 scharf abfällt. Im Gegensatz zum Dikation reagiert das Monokation von  $C_{60}$  mit Ethylenoxid nicht mit einer meßbaren Geschwindigkeit ( $k \leq 3 \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup> Molekül<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).

Der langsame erste Schritt, der unter unseren Bedingungen vermutlich trimolekular und kollisionsstabilisiert abläuft (wobei He der stabilisierende dritte Partner ist), ist nicht ungewöhnlich: Wir fanden, daß unter vergleichbaren Bedingungen auch

\* Prof. Dr. D. K. Bohme, J. Wang, Dr. G. Javahery, Dr. S. Petrie, Prof. Dr. A. C. Hopkinson  
Department of Chemistry and Centre for Research in Earth and Space Science  
York University  
North York, Ontario M3J 1P3 (Kanada)  
Telefax: Int. +416/736-5516

\*\* Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada gefördert. D.K.B. dankt dem Canada Council für ein Killiam Research Fellowship. H. Becker und E. Uggerud danken wir für hilfreiche Diskussionen.

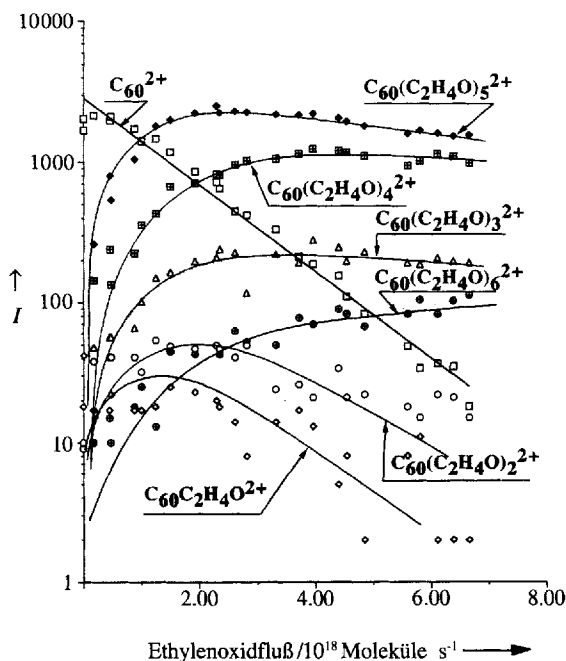
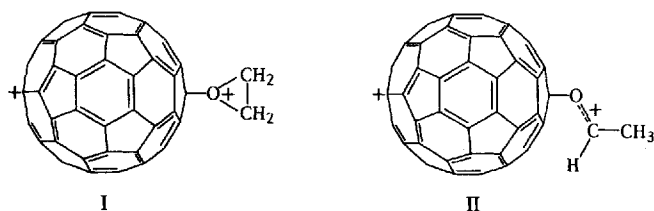


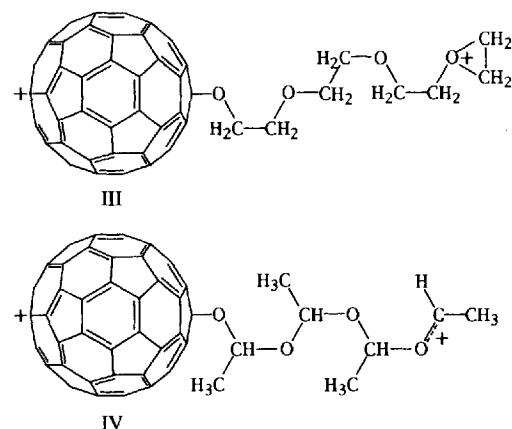
Abb. 1. Variation des Ionensignals  $I$  nach Zugabe von Ethylenoxid in die Reaktionszone des SIFT-Geräts, in der  $C_{60}^{2+}$  das dominante Ion im Heliumpuffergas ist.  $p = 0.35$  Torr,  $\bar{v} = 6.4 \times 10^3$  cm s $^{-1}$ ,  $L = 47$  cm,  $T = 294$  K.  $C_{60}^{2+}$  wurde durch Elektronenbeschuss von  $C_{60}$ -haltigem Argonträgergas bei 60 eV erzeugt. Die Signalintensitäten für die ersten drei Addukte  $C_{60}(C_2H_4O)_n^{2+}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) – bei niedrigem Ethylenoxidfluß – lassen vermuten, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion dieser Addukte erheblich größer sind als die des „nackten“  $C_{60}^{2+}$ . Gleichwohl sind bei hohem Ethylenoxidfluß ( $\geq 4 \times 10^{18}$  Moleküle s $^{-1}$ ) die Signalintensitäten dieser Addukte viel höher, als dies bei schneller Reaktion mit Ethylenoxid zu erwarten wäre. Dieser scheinbare Widerspruch läßt vermuten, daß bei höheren Oligomeren chemische oder thermische Dissoziation auftritt. Alternativ dazu könnte die Fragmentierung auch durch den elektrischen Feldgradienten im Bereich der Produkt-Ionen-„Sammelstelle“ induziert werden. Vorstellbar wäre auch die Bildung verschiedener Isomere, von denen einige sehr schnell und andere gar nicht reagieren. Ein detailliertes kinetisches Modell erfordert jedoch ein besseres Verständnis dieser Faktoren.

andere sauerstoffhaltige Verbindungen langsam an  $C_{60}^{2+}$  addieren. In allen Fällen ist der Primärschritt eine nucleophile Addition; bei Ethylenoxid entsteht Produkt I, in dem formal eine Ladung am Sauerstoff lokalisiert ist<sup>[14]</sup>. Die Addition ist mit einem Verlust an Ladungsdelocalisationsenergie des  $C_{60}^{2+}$  verbunden; obendrein erfordert die Koordination des Nucleophils eine Bindungsverzerrung am betreffenden  $C_{60}$ -Kohlenstoffatom in Richtung Tetraedergeometrie<sup>[6]</sup>. Beide Faktoren wirken sich nachteilig auf das Assoziationsverhalten aus. Wird bei der Bildung der C-O-Bindung genügend Energie frei, so kann sich eine Ringöffnung samt Hydridverschiebung zu Struktur II anschließen<sup>[17]</sup>.

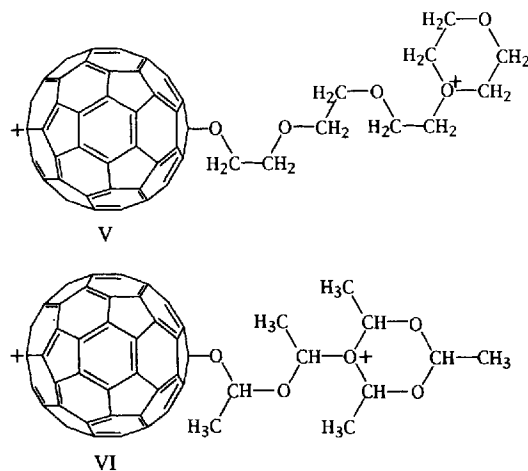


Das zweite Molekül Ethylenoxid kann nur an einer Stelle mit lokalisierter Ladung und ohne die Notwendigkeit einer Bindungsverzerrung addieren, was gegenüber der Reaktion mit der nun nur noch einfach positiv geladenen  $C_{60}$ -Oberfläche begünstigt ist (man erinnere sich außerdem daran, daß  $C_{60}^+$  unreaktiv

ist)<sup>[9]</sup>. Dies würde die beträchtlich höhere Additionsgeschwindigkeit des zweiten, dritten und vierten Ethylenoxidmoleküls erklären. Dabei wächst die Kette zu Struktur III (bei Addition an I)<sup>[10]</sup> oder zu Struktur IV (bei Addition an II).



Die Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden sich voneinander entfernenden Ladungen wird das Molekülwachstum weg von der  $C_{60}$ -Oberfläche in den umgebenden Raum dirigieren. Ähnliches wurde auch für die  $C_{60}^{2+}$ -induzierte Polymerisation von 1,3-Butadien vorgeschlagen; Ethylenoxid-Oligomere sollten allerdings eine stärkere Cyclisierungstendenz zeigen. Dabei bildet sich mit zunehmender Ladungstrennung und damit abnehmender Coulomb-Abstoßung am Kettenende ein relativ stabiler Sechsering. Strukturen V und VI zeigen die Produkte dieser Cyclisierung, welche ein weiteres Kettenwachstum verhindern.



Die Diskontinuität in der Additionsgeschwindigkeit zwischen der fünften und sechsten Addition ist in Einklang mit einem solchen Mechanismus. Obwohl unsere Daten zeigen, daß die meisten Ketten nicht mehr als fünf Ethylenoxid-Einheiten enthalten, bilden sich doch auch einige mit sechs Einheiten, und auch Kettenabbruch nach vier oder sogar nur drei Additionen ist noch wahrscheinlich. Überdies können wir auch die Cyclisierung über Dimere und Trimere hinaus zu größeren Ringen sowie die Abspaltung cyclischer Oligomere nicht ausschließen.

Der Mechanismus der kationischen Cyclooligomerisierung von Ethylenoxid mit  $BF_3$  in  $CH_2Cl_2$  wurde detailliert von Dale und Daasvatn beschrieben<sup>[11]</sup>. Diese Autoren konnten zeigen, daß für die direkte Cyclisierung (in Abwesenheit von Coulomb-Abstoßung) eine Mindestkettenlänge erforderlich ist. Auch

Kettenabbruch durch direkte Cyclisierung zu höheren Oligomeren, konkurrierende Bildung der cyclischen Dimere und Trimere und die Abspaltung cyclischer Oligomere wurden beobachtet. Wir untersuchen nun die Chemie der  $C_{60}^{n+}$ -Kationen mit anderen Epoxiden.

### Experimentelles

Die Reaktion von  $C_{60}^{2+}$  mit Ethylenoxid wurde mit einem SIFT-Instrument (SIFT = Selected Ion Flow Tube) verfolgt [12, 13].  $C_{60}^{2+}$  wurde durch Elektronenbeschuss von  $C_{60}$ -haltigem Argonträgergas bei 60 eV erzeugt. Die Dikationen wurden mit Hilfe eines Quadrupol-Massenfilters selektiert und dann bei  $295 \pm 2$  K und  $0.35 \pm 0.01$  Torr in einen Heliumstrom injiziert, wobei die Dikationen durch Kollision mit Heliumatomen thermisch äquilibrieren. Dieser  $He/C_{60}^{2+}$ -Strom wurde dann mit Ethylenoxid in Kontakt gebracht und der Reaktionsverlauf mit einem nachgeschalteten zweiten Quadrupol-Massenfilter wie üblich verfolgt [12, 13]. Das Ethylenoxid (Matheson) war  $\geq 99.0\%$  rein, das Fulleren bestand aus einer Mischung von  $C_{60}$  mit 2–12%  $C_{70}$  (Strem Chemicals).

Eingegangen am 25. August 1993 [Z 6315]

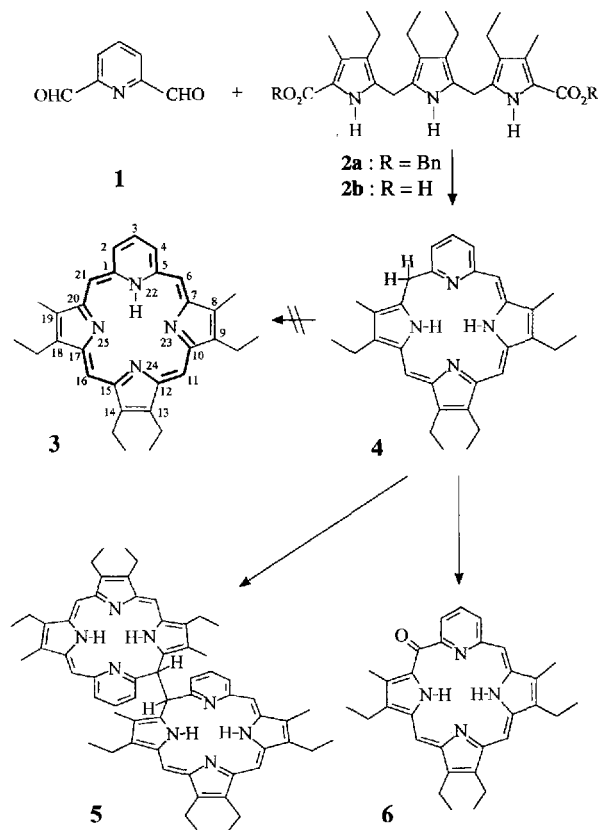
- [1] a) S. Petrie, G. Javahery, J. Wang, D. K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9177; b) S. Petrie, G. Javahery, D. K. Bohme, *ibid.* **1993**, *115*, 1445; c) G. Javahery, S. Petrie, H. Wincel, J. Wang, D. K. Bohme, *ibid.* **1993**, *115*, 5716; d) *ibid.* **1993**, *115*, 6295; e) G. Javahery, S. Petrie, J. Wang, H. Wincel, D. K. Bohme, *ibid.* **1993**, *115*, 9701.
- [2] J. Wang, G. Javahery, S. Petrie, D. K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9665.
- [3] „Ball-and-chain“-Systeme, bei denen die  $C_{60}$ -Einheit über steife polycyclische Ketten mit einer weiteren funktionellen Gruppe verbunden ist, wurden kürzlich beschrieben: S. I. Kahn, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4919.
- [4] Die Reaktionseffizienz entspricht dem Verhältnis der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zur berechneten Kollisionsgeschwindigkeitskonstante; diese wurde nach der ADO-Theorie (ADO = Average Dipole Orientation) [5] berechnet.
- [5] T. Su, M. T. Bowers, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* **1973**, *23*, 347.
- [6] S. Petrie, D. K. Bohme, *Can. J. Chem.*, im Druck.
- [7] Interessanterweise regiert Acetaldehyd, der das sekundäre carbokationische Addukt II direkt bilden könnte, mit  $C_{60}^{2+}$  nicht mit einer meßbaren Geschwindigkeit ( $k > 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [8].
- [8] S. Petrie, G. Javahery, H. Wincel, J. Wang, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1993**, eingereicht.
- [9] Die Beschleunigung der Addition des zweiten Ethylenoxidsmoleküls um den Faktor 10 deutet stark darauf hin, daß das Dikation durch die erste Addition in irgendeiner Weise aktiviert wurde. Die erste Addition führt wahrscheinlich zur Bildung einer aktivierten Stelle, da der  $C_{60}$ -Substituent eine lokalisierte Ladung trägt. In vorangegangenen Experimenten konnten wir zeigen, daß bei der zweifachen sequentiellen Addition an die  $C_{60}$ -Oberfläche (unter Bildung von difunktionellen Addukten) der erste und zweite Additionsschritt durch fast gleiche Geschwindigkeiten charakterisiert sind [1].
- [10] Ein solcher Additionsmodus verläuft vermutlich unter gleichzeitiger Ringöffnung des zuvor addierten Ethylenoxids.
- [11] J. Dale, K. Daasvatn, *Acta Chem. Scand. B* **1980**, *34*, 327.
- [12] G. I. Mackay, G. D. Vlachos, D. K. Bohme, H. I. Schiff, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1980**, *36*, 259.
- [13] A. B. Raksit, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1983/1984**, *55*, 69.

## Neue Pyridin enthaltende porphyrinoide Makrocyclen

Kurt Berlin und Eberhard Breitmaier\*

Neue Strukturvarianten von Porphyrinen sind nicht nur als Hückel-Arene und Chromophore, sondern auch als Komplexliganden und durch ihren potentiellen Einsatz in der Medizin<sup>[1]</sup> interessant. Dies ermunterte uns, einen Fünfring dieser Makrocyclen durch ein größeres Heteroaren zu ersetzen. Aus-

tausch eines Pyrrolrings des Porphyrins durch Pyridin sollte zum Cyclus **3** mit seiner einzig möglichen 18- $\pi$ -aromatischen Grenzformel führen, für dessen unsubstituiertes Skelett wir die Bezeichnung Pyriporphyrin und die angegebene Bezifferung vorschlagen<sup>[2]</sup>. Dabei stellt sich die Frage, ob der Pyridinring seine Aromatizität zugunsten des [18]Annulens aufgibt. Die Synthese sollte durch Kondensation von Pyridin-2,6-dicarbaldehyd **1** mit der „Tripyrrandicarbonsäure“ **2b**<sup>[3, 4]</sup> und die anschließende Oxidation zum Zielmolekül **3** führen.



Pyridin-2,6-dicarbaldehyd **1**<sup>[5]</sup> reagiert erwartungsgemäß mit der Dicarbonsäure **2b**<sup>[3]</sup> zum isolierbaren, dunkelblauen Pyriporphyrinogen **4**. Dessen Oxidation zum angestrebten aromatischen Pyriporphyrin **3** mit *p*-Chloranil im Überschuß wird jedoch nicht beobachtet. Statt dessen wird das grüne Pyriporphyrinone **6** als einziges isolierbares Produkt in Ausbeuten um 5% erhalten. Diese Verbindung zeigt im Gegensatz zu den analogen Oxophlorinen<sup>[6]</sup> keine Tieffeldverschiebung der Alkyl- und *meso*-Protonensignale, die auf eine Enolisierung des Ketons und eine damit verbundene 18- $\pi$ -Aromatizität schließen läßt. Um eine Oxidation bis zum Pyriporphyrin **6** zu vermeiden, setzten wir äquimolare Mengen an *p*-Chloranil ein und erhielten neben **6** ein Produkt, dessen Masse fast doppelt so hoch ( $M = 926.6$ ) war wie die des Pyriporphyrinogens **4** ( $M = 464.3$ ). Die Vermutung, daß es sich hier um ein (Didehydro-)Dimer von **4** handeln könnte, ließ sich durch Kernresonanzexperimente bestätigen. Nachdem durch CH-COLOC- und CH-COSY-Experimente die Konnektivitäten der Ringe nachgewiesen werden konnten, wurde die Anwesenheit einer überbrückenden C-C-Einfachbindung durch das gekoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum und durch NOE-Experimente gesichert<sup>[8]</sup>. Tabelle 1 enthält ausgewählte spektroskopische Daten.

Die Bildung des Dimers **5** in Abhängigkeit vom Anteil an Oxidationsmittel deutet auf die Rekombination zweier aus dem Pyriporphyrinogen **4** gebildeter Radikale hin. Bei entsprechend

[\*] Prof. Dr. E. Breitmaier, K. Berlin

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Telefax: Int. + 228/735683