

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 C₆₀⁺-Kationen mit anderen Epoxiden.

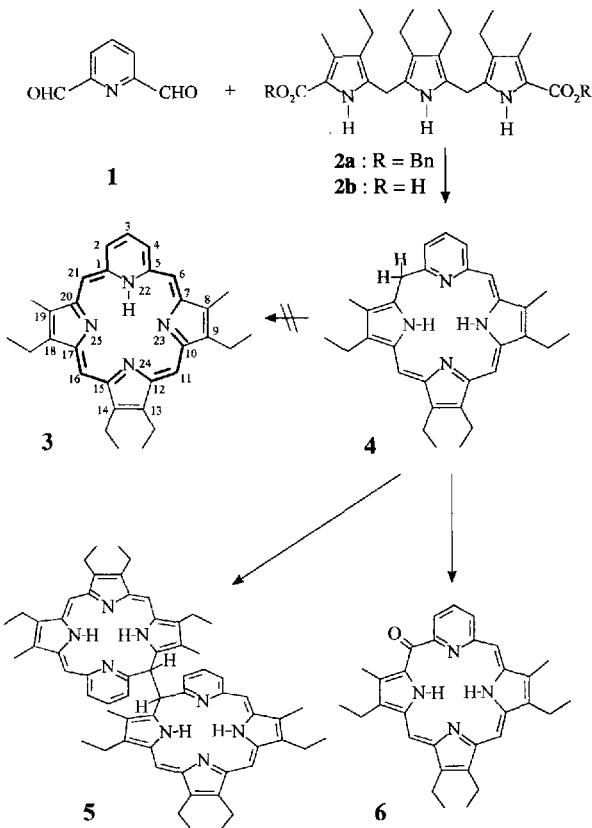
Experimentelles

Die Reaktion von C₆₀²⁺ mit Ethylenoxid wurde mit einem SIFT-Instrument (SIFT = Selected Ion Flow Tube) verfolgt [12, 13]. C₆₀²⁺ wurde durch Elektronenbeschuß von C₆₀-haltigem Argonträgergas bei 60 eV erzeugt. Die Dikationen wurden mit Hilfe eines Quadrupol-Massenfilters selektiert und dann bei 295 ± 2 K und 0.35 ± 0.01 Torr in einem Heliumstrom injiziert, wobei die Dikationen durch Kollosion mit Heliumatomen thermisch aquilibrierten. Dieser He/C₆₀²⁺-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 ≥ 99.0% rein, das Fullerene bestand aus einer Mischung von C₆₀ mit 2–12% C₇₀ (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 C₆₀-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 regt Acetaldehyd, der das sekundäre carbokationische Addukt **II** direkt bilden könnte, mit C₆₀²⁺ nicht mit einer meßbaren Geschwindigkeit ($k > 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$) [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 C₆₀-Substituent eine lokalisierte Ladung trägt. In vorangegangenen Experimenten konnten wir zeigen, daß bei der zweifachen sequentiellen Addition an die C₆₀-Oberfläche (unter Bildung von difunktionalen 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. Rakshit, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1983/1984**, *55*, 69.

tausch eines Pyrrolrings des Porphyrins durch Pyridin sollte zum Cyclus 3 mit seiner einzigen möglichen 18- π -aromaticischen Grenzformel führen, für dessen unsubstituiertes Skelett wir die Bezeichnung Pyriporphin und die angegebene Bezifferung vorschlagen^[21]. 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**^[3, 4] und die anschließende Oxidation zum Zielmolekül **3** führen.



Pyridin-2,6-dicarbaldehyd **1**^[5] reagiert erwartungsgemäß mit der Dicarbonsäure **2b**^[3] 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 Pyriporphyrinon **6** als einziges isolierbares Produkt in Ausbeuten um 5% erhalten. Diese Verbindung zeigt im Gegensatz zu den analogen Oxophlorinen^[6] keine Tieffeldverschiebung der Alkyl- und *meso*-Protonensignale, die auf eine Enolisierung des Ketons und eine damit verbundene 18- π -Aromatizität schließen läßt. Um eine Oxidation bis zum Pyriporphyrinon **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-COLC- und CH-COSY-Experimente die Konnektivitäten der Ringe nachgewiesen werden konnten, wurde die Anwesenheit einer überbrückenden C-C-Einfachbindung durch das gekoppelte ¹³C-NMR-Spektrum und durch NOE-Experimente gesichert^[8]. 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

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^[1] interessant. Dies ermunterte uns, einen Fünfring dieser Makrocyclen durch ein größeres Heteroaren zu ersetzen. Aus-

[*] 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

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **4–6** [8].

4:	Schmp. 164–165 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.23$ (4t, 12H; 9b, 13b, 14b, 18b-H), 2.23 (s, 3H; 19a-H), 2.37 (s, 3H; 8a-H), 2.66, 2.71, 2.79 (4q, 8H; 9a, 13a, 14a, 18a-H), 3.76 (s, 2H; 6-H), 6.13 (s, 1H; 11-H), 6.30 (s, 1H; 21-H), 7.02 (s, 1H; 16-H), 7.34 (d, 1H; 2-H), 7.43 (d, 1H; 4-H), 7.66 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2$ Hz; 1H; 3-H), 8.74, 10.09, (br, 1H; N-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.3$ (C-8a), 9.7 (C-19a), 15.0, 16.1, 16.5, 17.3 (C-9b/13b/14b/18b), 17.9, 18.2, 18.3 (C-9a/13a/14a/18a), 34.8 (C-6), 90.0 (C-11), 100.8 (C-21), 111.6 (C-16), 115.5 (C-4), 116.1 (C-8), 122.6 (C-2), 128.2 (C-17), 130.5 (C-7), 132.7 (C-19), 133.9 (C-9), 136.2 (C-3), 137.8 (C-10), 139.9 (C-20), 144.7*, 145.6 (C-18), 147.0*, 148.8*, 151.3*, 155.0, 155.1 (C-1/C-5)*, (C-15/12/13/14); MS (EI, 35 eV): $m/z = 464.2943$ (M^+ , 100%, ber. 464.2940); UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 294$ (3.94), 400 (4.29), 602 (3.82), 645 (3.87).
5:	Schmp. 202–204 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.17$, 1.28 (4t, 12H; 9b, 13b, 14b, 18b-H), 1.57 (s, 3H; 8a-H), 2.14 (s, 3H; 19a-H), 2.71 (4q, 8H; 9a, 13a, 14a, 18a-H), 4.54 (s, 1H; 6-H), 5.72 (s, 1H; 21-H), 6.05 (s, 1H; 11-H), 6.75 (d, 1H; 2-H), 6.97 (s, 1H; 16-H), 7.03 (d, 1H; 4-H), 7.06 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.0$ Hz, 1H; 3-H), 9.05, 11.62 (s, br, 1H; N-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.7$ (C-8a), 9.9 (C-19a), 14.9, 16.1, 16.6, 17.3 (C-9b/13b/14b/18b), 18.1, 18.2, 18.3 (C-9a/13a/14a/18a), 53.0 (C-6), 90.2 (C-11), 98.9 (C-21), 111.8 (C-16), 117.2 (C-4), 121.4 (C-8), 121.7 (C-2), 132.6 (C-19), 132.7 (C-17), 134.3 (C-3), 135.2 (C-7), 136.5 (C-10), 140.0 (C-20), 143.3 (C-15), 143.8 (C-12), 145.9 (C-9), 146.0 (C-18), 146.1 (C-13/14), 154.8 (C-1), 157.0 (C-5); MS (FAB): $m/z = 927.6$ (ber. 927.6) [$M^+ + \text{H}$], 463.3 [M^{2+}]; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 254$ (4.07), 292 (4.11), 398 (4.55), 605 (4.03), 651 (4.09).
6:	Schmp. 155–158 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.27$ (4t, 12H; 9b, 13b, 14b, 18b-H), 2.27 (s, 3H; 19a-H), 2.62 (s, 3H; 8a-H), 2.70–2.89 (4q, 8H; 9a, 13a, 14a, 18a-H), 6.17 (s, 1H; 11-H), 6.38 (s, 1H; 21-H), 7.01 (s, 1H; 16-H), 7.76 (d, 1H; 2-H), 7.95 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2$ Hz, 1H; 3-H), 8.15 (d, 1H; 4-H), 9.05, 9.52 (s, br, 1H; N-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.8$ (C-19a), 12.4 (C-8a), 15.0, 15.9, 16.3, 17.0 (C-9b/13b/14b/18b), 17.7, 17.9, 18.2 (C-9a/13a/14a/18a), 89.5 (C-11), 101.7 (C-21), 107.8 (C-16), 125.8 (C-4), 128.6 (C-2), 131.4, 131.6 (C-7/8), 132.1 (C-17), 133.7 (C-9), 135.1 (C-19), 136.1 (C-3), 139.4 (C-20), 140.1 (C-10), 143.6 (C-18), 145.9 (C-15), 149.9, 152.6, 152.8 (C-12/13/14), 158.1 (C-1), 161.8 (C-5), 167.7 (C-6); MS (35 eV): $m/z = 478.2721$ (M^+ , 100%, ber. 478.2733); UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 341$ (4.16), 372 (4.25), 398 (4.26), 644 (3.94).

geringer Konzentration an *p*-Chloranil ist die Weiterreaktion eines Radikals mit dem Oxidationsmittel zum Pyriporphyrinon **6** ähnlich wahrscheinlich wie die Reaktion mit einem weiteren Radikal zum Dimer **5**. Eine analoge Dimerisierung wurde von Fuhrhop et al. bei der Oxidation von 5,15-Dioxoporphodimethenen gefunden^[7].

Obgleich sich bei der Reaktion des Pyriporphyrinogens **4** zum Dimer **5** zwei Asymmetriezentren bilden, wird in den NMR-Spektren nur eine Verbindung beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß der sterische Anspruch der Radikale den Reaktionsverlauf entscheidend beeinflußt. Die dargestellte *anti*-Konformation der *meso*-Verbindung ist am wenigsten sterisch gehindert (Abb. 1). Da wegen der gehinderten Rotation um diese Einfachbindung die Methylgruppen nur dann äquivalent sind, wenn die Konformation symmetrisch ist, können die meisten anderen Möglichkeiten von vornherein ausgeschlossen werden. Die durch NOE-Differenz-Experimente gesicherte Nachbarschaft der gekennzeichneten CH_3 -Gruppe (Abb. 1) zu den Pyridinprotonen sowie ihre kleine, den Anisotropieeffekt des Pyridins reflektierende chemische Verschiebung bestätigen diese Annahme.

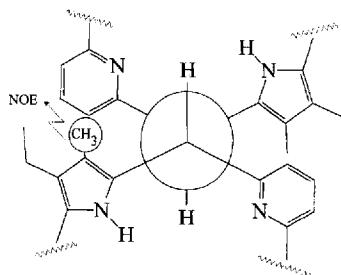


Abb. 1. Vorgeschlagene Konfiguration der überbrückenden C-C-Einfachbindung des Dimers **5**.

Experimentelles

Lösung von **4**: 635 mg (1 mmol) Diester **2a** werden in 100 mL wasserfreiem THF gelöst, mit 0.1 mL Triethylamin versetzt und an 200 mg Palladium-Kohle (10%) 3 h bei Normaldruck hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und mit etwas THF gewaschen. Danach wird das Filtrat zu einer Lösung von 135 mg (1 mmol) Pyridin-2,6-dicarbaldehyd **1** in 800 mL Dichlormethan getropft. Anschließend wird 15 min Argon eingeleitet und dann tropfenweise mit 1.8 mL einer Lösung von HBr in Eisessig (33%) versetzt.

4: Die Lösung von **4** wird unter Lichtausschluß 20 h unter Argon gerührt, erst mit verdünnter Ammoniaklösung, dann mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch zuerst an Kieselgel (Laufmittel Essigester: Cyclohexan/1:3), dann an neutralem Aluminiumoxid (Akt. III; Laufmittel Essigester: Cyclohexan/1:9) aufgearbeitet. Aus der intensiv türkisblauen Fraktion werden 38 mg (8.2%) dunkelblaues, metallisch glänzendes mikrokristallines **4** erhalten.

6: Die Lösung von **4** (siehe oben) wird nach 4 h Rühren unter Ausschluß von Licht mit 750 mg (ca. 3 mmol) *p*-Chloranil versetzt. Nach 15 min wird der Ansatz mit 2.5 mL Triethylamin neutralisiert und etwa 12 h stehengelassen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch zuerst an Kieselgel (Laufmittel Essigester: Cyclohexan/1:3), dann an neutralem Aluminiumoxid (Akt. III; Laufmittel Essigester: Petrolether 1:4) gereinigt und aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 28 mg (5.9%) grünes, glänzendes, mikrokristallines **5**.

5: Der Ansatz wird analog zu **6** aufgearbeitet, jedoch werden nur 246 mg (1 mmol) *p*-Chloranil eingesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung wird an Aluminiumoxid (Akt. III; Laufmittel Petrolether: Essigester/95:5) durchgeführt. Ausbeute: 21 mg (4.5%) grünschwarzes, metallisch glänzendes mikrokristallines **5** sowie 14 mg (2.9%) **6**.

Eingegangen am 13. August 1993 [Z 6279]

- [1] J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177–273, zit. Lit.; E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 557–564; *ibid.* **1993**, *65*, 143–152, zit. Lit.; J. L. Sessler, S. J. Weghorn, T. Morishima, M. Rosingana, V. Lynch, V. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8306; J. L. Sessler, T. D. Mody, D. A. Ford, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 461–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 452–455; M. Pohl, H. Schmidkler, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1991**, *103*, 1737–1741 bzw. **1991**, *30*, 1693–1697; H. König, C. Eickmeier, M. Möller, U. Rodewald, B. Franck, *ibid.* **1990**, *102*, 1437–1439 bzw. **1990**, *29*, 1393–1395; S. Beckmann, T. Wessel, B. Franck, W. Höne, H. Borrman, H. G. von Schnerring, *ibid.* **1990**, *102*, 1439–1441 bzw. **1990**, *29*, 1395–1397; T. Wessel, B. Franck, M. Möller, U. Rodewald, M. Läge, *ibid.* **1993**, *105*, 1201–1203 bzw. **1993**, *32*, 1148–1151.
- [2] Ein ähnliches, jedoch nicht durchkonjugiertes System wurde kürzlich synthetisiert: D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7025–7026.
- [3] J. L. Sessler, M. R. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4394–4397.
- [4] Zur Vereinfachung wird hier der Trivialname Tripyrran anstelle von 2,5-Bis(pyrrol-2-yl)methylpyrrol verwendet.
- [5] Z. Dawoodi, M. J. Mays, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1931–1943.
- [6] R. Rusch, A. Gast, E. Breitmaier, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 1157–1159.
- [7] J.-H. Fuhrhop, E. Baumgartner, H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5854–5861.
- [8] K. Berlin, Teil der geplanten Dissertation (ausführliche Dokumentation der NMR-Daten).

Doppelte Calix[4]arene in „Kopf-Schwanz“-Verknüpfung

Wojciech Wąsikiewicz, Gabriel Rokicki, Jędrzej Kielkiewicz und Volker Böhmer*

Calixarene sind makrocyclische Verbindungen^[1], die vor allem durch alkalische Kondensation von *p*-*tert*-Butylphenol mit Formaldehyd leicht und in größerer Menge erhältlich sind^[2]. Durch Substitution der *p*-Stellungen (eventuell nach vorheriger

[*] Dr. V. Böhmer

Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 34, SBI, D-55099 Mainz

Telefax: Int. + 6131/395419

Dipl.-Chem. W. Wąsikiewicz, Dr. G. Rokicki, Dr. J. Kielkiewicz
Faculty of Chemistry
Warsaw University of Technology (Polen)